# CHIMIA

HERAUSGEBER: SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND
ÉDITEUR: ASSOCIATION SUISSE DES CHIMISTES
EDITORE: ASSOCIAZIONE SVIZZERA DEI CHIMICI

*Redaktionskommission / Comité de Rédaction / Comitato di Redazione*

Prof. E. CHERBULIEZ, Dr. ès sc., Genève
Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Bern
Dr. E. JAAG, Biel
Dr. O. KAISER, Basel
Dr. A. 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. ZEERLEDER, Neuhausen

VOL. 6 · 1952

VERLAG SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

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

# Autorenverzeichnis / Table des auteurs


A

Abegg, H. 258
Agster, A. 194
Ahlgren, G.H. 71
Albert, A. 70
Aletti, R. 141
Ammann, H. 94
Anliker, R. 91
Asmus, E. 194

B

Bachmann, D. 180
Bahlsen, H. 196
Baierl, F. 101
Ball, E.G. 222
Barbieri, A. de, 246
Bauer, G. 71
Benson, S.W. 193
Bergel, F. 190
Bertocci, M. 141
Besson, J. 142
Bianchi, G. 141, 143
Bidlack, V.C. 194
Bockris, J. O'M. 122
Böttger, W. 71
Bovay, E. 291
Brandenberger, E. 195, 196
Brauer, G. 121, 294
Braun, H. 92
Brauns, F.E. 122
Brennecke, Erna, 71
Bretschneider, H. 105
Briner, E. 98, 192
Broche, H. 139
Brohult, S. 139
Brückner, H. 249
Brugger, H. 218
Bukowiecki, A. 156
Burger, A. 123
Bürgin, A. 194
Bürki, H. 248
Bussmann, Gertrud. 280

C

Caquot, A. 139
Casey, J.P. 122
Cavallaro, L. 140
Cherbuliez, E. 192
Clusius, K. 93, 220
Coursier, M. 143
Craig, L.C. 294
Cramer, F. 72

D

Dallwigk, E. 98
Daudel, P. 68
Daudel, R. 67
Davidson, J.N. 70
Defranoux, J.M. 142
Delahay, P. 141, 145
Deming, H.G. 249
Deuel, H. 99
Dünkelberg, E.A. 45, 87
Dunoyer, J.M. 93

E

Ebert, A. 236
Edlbacher, S. 249
Eggert, J. 94
Ehrenstein, M. 287
Eichenberger, K. 91
Eisenlohr, F. 193
Elbe, G. v. 101
Euler, H. v. 194, 253

F

Fajans, K. 71
Fasig, E.W. 194
Feitknecht, W. 3, 20, 141
Felix, K. 117
Feron, J. 142
Ferrero, A. 42
Fischbeck, K. 72
Fischer, Ed.H. 92
Fischer, M.H. 23
Flaschenträger, B. 222
Flatt, R. 53
Flückiger, H. 142
Flügge, J. 39
Fonrobert, E. 48
Frank, O. 72
Frankenburg, W.C. 196
Fresenius, W. 71
Friedel, R.A. 171
Fromherz, H. 222
Fuchs, A. 292
Furman, N.H. 71

G

Gadler, R. 77, 165
Gavard, R. 98
Gérard, J. 129
Germain, P. 144
Giovannini, E. 17
Götze, K. 71
Graf, P. 20
Grahame, D.C. 144
Greuter, E. 293
Grossmann, W. 94
Grün, F. 92
Guerici, C. 141
Gysel, H. 193

H

Hadorn, E. 116
Hænny, Ch. 147
Haerry, P. 291
Hägglund, E. 122
Haïssinsky, M. 143
Hartough, H.D. 196
Hasselquist, H. 194
Hauschild, W. 292
Hecht, H. 121
Hedvall, J.A. 294
Heermann, P. 194
Hessenland, M. 223
Heusser, H. 91
Hevesy, G. v. 201
Hiller, J. 223
Hinsberg, K. 223
Hoar, T. P. 142
Hoffmann, K. 91
Holleman, A.F. 48
Holmes, H.L. 223
Holzer, K.A. 222
Houwinck, I.R. 140
Huber, G. 18
Huber, K. 141, 142
Huber, W. 248
Hückel, W. 69

I

Imhoff, K. 71

J

Jacobs, G. 145
Jacobs, M.B. 223
Jakob, A. 223
Jander, G. 71, 295
Janjic, D. 192
Jasmund, K. 23
Jeger, O. 91

K

Kahrs, F. 223
Kainer, F. 48, 72
Karl-Kroupa, Edith, 71
Karrer, P. 268
Kehren, M. 289
Kertesz, Z.I. 23
Killeffer, D.H. 295
King, A. 222
Kittel, H. 223
Klemenc, A. 121, 177
Klement, O. 95
Klement, R. 71
Klingman, G.C. 71
Kober, B. 292
Koch, B. 94
Kœnig, F.O. 144
Koglin, W. 195
Komarewsky, V.I. 196
Kortüm, G. 122
Kraussold, H. 112
Kröger, C. 70
Küchler, L. 123
Kuhn, H. 147, 221, 248
Kutter, F. 185

L

Lang, R. 71
Lange, B. 193
Lange, E. 145
Leber, J.P. 192
Lehnartz, E. 222
Leifer, H. 223
Letort, M. 140
Leu, K. 21
Leuthardt, F. 249
Lewis, B. 101
Lier, H. 34, 176
Linz, A. 295
Löwe, F. 193
Luszczak, A. 193
Lüttgen, C. 122

M

Mackor, E.L. 144
Mallemann, R. de, 69
Manske, R.H.F. 223
Marbet, R. 21
Marrony, G. 145
Marvel, C.S. 67, 68, 98
Masing, G. 48
Mason, B. 223
Mayer, F.X. 193
Mayer, J.E. 47
Medicus, L. 223
Merten, R. 223
Meunier, L. 143, 144
Meuron, G. de 293
Meyer, K.-H. 119
Mijović, M.V. 91
Milhaud, G. 98
Mohler, H. 153, 188, 212, 229
Monnier, D. 98
Mottier, M. 293
Mühlemann, H. 194
Müller, E. 72
Müller, P. 221
Mund, W. 140

N

Nagel, K. 145
Naves, Y.-R. 130, 277
Nesselmann, K. 106
Novel, E. 292
Nowacki, W. 47, 171, 248

O

Oppitz, A. 194
Orchin, M. 171
Ott, E. 247
Otting, W. 193
Overbeek, J.Th.G. 144

P

Paillard, H. 192
Pfaff, C. 291
Piatti, L. 188
Pietsch, H.E. 71, 222, 243
Pincus, G. 222
Piontelli, R. 141, 143, 144
Poli, G. 141
Potterat, M. 293
Pourbaix, M. 141, 142, 143
Prandtl, W. 193
Prelog, V. 190
Pulver, H. 292
Pummerer, R. 24, 195, 295

Q

Quagliozzi, E. 97

R

Reichinstein, D. 18
Reiff, M. 140
Reinmann, R. 141
Rescigno, A. 97
Richter, F. 48
Richter, G.H. 196
Rideal, E.K. 196
Rochow, E.G. 48, 122
Rodd, E.H. 196
Römpp, H. 248
Rosen, B. 69
Roth, W.A. 193
Rothen, A. 245
Rusconi, Y. 98
Rutgers, A.J. 144, 145

S

Schæfer, W. 71
Schales, O. 246
Schildknecht, C.E. 194
Schmid, H. 120, 245
Schmid, K. 245
Schreiber, R.S. 196
Schubert, K. 120
Schulz, G. 13
Schumacher, E. 220
Schütz, E. 293

Schwab, G.-M. 247
Schwarz, A. 224
Schwarzenbach, G. 248
Schweizer, Ch. 45
Segesser, A. v. 84
Signer, R. 110, 243
Silman, H. 195
Simons, J.H. 23
Smoluchowski, R. 47
Solms, J. 92
Spandau, H. 295
Stamm, H. 71
Stetter, H. 24
Stoll, A. 15, 16, 269
Studer, H. 94
Stumm, W. 293
Stüpel, H. 84
Suer, W.J. 23
Suhner, F. 69
Susz, B. 97, 98
Swingedouw, R. 144

T

Tutundžić, P.S. 270

U

Unterzaucher, J. 146
Urech, P. 95

V

Valensi, G. 145
van der Wyk, A.J.A. 192
Van Rysselberghe, P. 141, 145
Viallard, M.R. 93
Vickerstaff, Th. 194
Visser, G.H. 69
Voser, W. 91

W

Wagner, K.G. 24
Walden, P. 196
Wandel, G. 223
Weingærtner, E. 70
Weisser, H.R. 93
Westphal, O. 115
Weygand, F. 220
Weyl, W.A. 47
Wieland, K. 247
Wilhelm, A. 1
Winnacker, K. 70
Winterstein, A. 21
Wizinger, R. 16, 243, 244
Woker, Gertrud, 22
Wolf, D.E. 71
Woolley, D.W. 69
Wurzschmitt, B. 29
Wyler, E. 141

Y

Youden, W.J. 72

Z

Zamboni, A. 246
Zehender, F. 293
Ziegler, E. 44
Zimen, K.E. 249

## Sachverzeichnis / Table des matières

B = Buchbesprechungen / C = Chronik / M = Mitteilungen / V = Vortragsreferate / Z = Zeitschriftenreferate

Titel ohne Bemerkung weisen auf Originalarbeiten

A

Abdichtung der Dilatationsfugen in Betonkonstruktionen, Z 149

Absorptions-Spektralanalyse, B 193

Abwässern, Die Reinigung von farbstoffhaltigen –, V 289

Abwässer, Symposium über industrielle –, Z 149

Acenaphtylen, seine Polymeren und Mischpolymeren, Z 51

Acetaldehyd durch Wasserstoffabspaltung aus Äthylalkohol, Z 197

Achema X, C 188, M 14, 46

Achema, Dechema und –, 105

aciers inoxydables, Observations sur les courbes de polarisation d'– en milieu acide fort, V 142

Acridinfarbstoffen, Deutung der Lichtabsorption von –. Verzweigtes Elektronengasmodell, V 248

Acrylreihe, Polymerisations-Kunststoffe, insbesondere der –, für die Textilindustrie, Z 297

ACTH-Präparates «Cibacthen», Zur Pharmakologie des –, Z 225

Addendum, 52, 176

Adrenolytika und Sympatholytika, Z 26

«Agriculture and Food Chemistry», C 286

Akarizide, Über zwei neue – aus der Gruppe der Di-(p-chlorphenyl)-carbinole, Z 103

Aldrin, Dieldrin und –, Z 298

«Al-Fin»-Verfahren, Das –, Z 249

Alkalilignin zum Stabilisieren von Asphaltemulsionen, Z 250

alkalischen Verseifung, Über die Kinetik der – hochpolymerer Ester, V 92

Alkaloids, The –, B 223

Alkohol als Antiklopfmittel in Verbrennungsmotoren, Z 198

Alkylarylsulfonaten, Die Synthese von – als waschaktive Rohstoffe, 84

Allergieproblem und Antihistamintherapie heute, Z 251

Allgemeine anorganische Industrien, Z 24, 49, 72, 102, 123, 149, 172, 196, 271, 296

– chemische Technik, Z 24, 101, 123, 149

– organische Industrien, Z 25, 50, 73, 102, 124, 149, 172, 197, 224, 249

allgemeinen Chemie, Kurzes Handbuch der anorganischen und –, B 295

Alodine-Verfahren, Das –, ein neues Schutzverfahren für Aluminium und seine Legierungen, Z 49

alumine, Chromatographie sur plaque d'–, V 293

Aluminium-Bändern, Kontinuierliche Anodisierung und Lackierung von –, Z 297

Aluminium, Das elektrolytische und das chemische Polieren von –, Z 102

– Die Reinigung von –, Z 197

– Ein Hydridbad für elektrolytische Abscheidung von –, Z 271

– Ein neues Fabrikationsverfahren für – nach Lœvenstein, Z 271

– Galvanische Überzüge auf –, Z 224, 272

– gegen Kupfer, Z 271

– in der chemischen Industrie, Z 197

– Mit Kupfer plattiertes –, Z 297

– Preßschweißen von – bei verschiedenen Temperaturen, Z 50

– Theorie der elektrischen Gewinnung von –, Z 49

– Über die Glanzeloxierung von –, Z 297

– Untersuchungen an gesintertem –, Z 50

Aluminiumfolienpackungen, Z 123

Aluminiumoxydschichten, Photographien auf anodischen –, Z 172

Aluminium-Pulver, Z 197

– als Anstrich für Metall und Holz, Z 197

– SAP, ein neuer Werkstoff aus gesintertem –, Z 271

Aluminiumschmelzen, Reinigen von – mit Chlorgas in der Gießerei, Z 296

Aluminiums, Die Anwendung des – in der Elektrotechnik, seine nationale und internationale Normung, Z 50

– Eine neue, vereinfachte und billige Oberflächenbehandlung des –, Z 172

Aluminiumtherapie, Klinische Ergebnisse der – bei Verbrennungen, Z 73

Aluminium-Zink-Magnesium-Basis, Legierungen auf –, Z 49

«American Chemical Society», Feier des 75-jährigen Bestehens der –, V 16

Amidosulfosäure, 13

p-Aminosalicylsäure, Über die Eigenschaften einiger Metallkomplexe der –, Z 250

Aminosäuren, Die –, eine neue Errungenschaft der Diätetik, Z 73

Ammoniumnitratgewinnung durch kontinuierliche Vakuumkristallisation, Z 296

Analyse, Technisch-chemische –, B 223

analytische Chemie, Internationaler Kongreß für –, C 115

analytische Methoden, Neuere maß–, B 71

analytischen Chemie, Bedeutung und Aufgaben der –, 29

– Handbuch der –, B 71

Anodisierung und Lackierung, Kontinuierliche – von Aluminium-Bändern, Z 297

Anorganische Chemie auf physikalisch-chemischer Grundlage, B 121

anorganischen Chemie, Handbuch der präparativen –, B 121, 294

anorganischen und allgemeinen Chemie, Kurzes Handbuch der –, B 295

Antibioticaproduktion, Der Einfluß von Wechselströmen verschiedener Stärke auf die – durch Schimmelpilze in Oberflächenkulturen, Z 273

Antibioticum, Über ein pflanzliches –, Z 225

Antibiotische Wirkung von Phenyl-p-aminosalicylat, Z 273

Antihistamintherapie heute, Allergieproblem und –, Z 251

Antimetabolites, A Study of –, B 69

Antimon; Arsen, – und Wismut (Elemente der 5. Hauptgruppe), B 71

Apotheker Zeitung, Schweizerische –, C 13

Apparatebau, Anwendungen von Kunststoffen im Rohrleitungs- und –, Z 298

– Polytrifluorchloräthylen im chemischen –, Z 298

Appareillage chimique aux Etats-Unis, L'–, B 223

Araldit-Lacküberzügen, Eigenschaften von –, Z 197

Argonisotope, Versuche zur Isolierung der leichten –, V 220

Arsen, B 222

– Antimon und Wismut (Elemente der 5. Hauptgruppe), B 71

Arzneimittelanalyse, Qualitative –, B 194

Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe, Z 25, 50, 73, 102, 124, 150, 173, 198, 225, 250, 273, 297

Asphaltemulsionen, Alkalilignin zum Stabilisieren von –, Z 250

Association des Chimistes de Genève, V 97, 192, 270

Associations des anciens élèves E.P.U.L. et E.P.F., Lausanne, V 147

Association Suisse des Chimistes, Assemblée générale de l'–, M 14, 43

ätherischer Öle, Gewinnung terpenfreier –, Z 125

Äthylalkohol, Acetaldehyd durch Wasserstoffabspaltung aus –, Z 197

Atomforschung, Europäisches Laboratorium für –, C 42

Auswanderungsmöglichkeiten, M 89

Autoren-Namen als chemische Begriffe, B 24

Azofarbstoffen, Nickelderivate von –, Z 198

B

bacilles de Koch, Apparition de – résistant au Rimifon chez un malade traité par ce médicament, Z 250

– Production de – résistant au Rimifon *in vitro*, Z 250

bakterielle Reizstoffe, Über – und die Analyse ihrer Wirkung, insbesondere auf das Hypophysen-Nebennierenrinden-System, V 115

Bandmodells, Anwendung des – der Elektronentheorie auf die Kristallchemie metallischer dichter Kugelpackungen, V 120

Basler Chemische Gesellschaft, V 69, 117, 146, 221

– Naturforschende Gesellschaft, V 221

Baumwolle, Neue Behandlungsverfahren für –, Z 225

Berner Chemische Gesellschaft, V 47, 67, 117, 118, 146, 270

Bernhard, H. C 66

Bestimmungsmethoden, Chemische – im klinischen Laboratorium und ihre Auswertung in der Praxis, B 223

Betonkonstruktionen, Abdichtung der Dilatationsfugen in –, Z 149

– Chlorkautschukfarben für –, Z 149

Betriebsschutz, Kurs über – vom 13./14. November 1951, B 196

Betriebswissenschaftliches Institut der ETH Zürich, V 101

Beugung, Die – von Materiewellen (Elektronen, Neutronen) an Molekülen und Kristallen als Hilfsmittel zur Strukturermittlung, V 47

Bindung, Chemische – und Zustände von Elektronen in Molekülen, V 147

Biochemical Preparations, Vol. 2, B 222

Biochemische Vereinigung Bern, V 115, 117

Biochimie, IIe Congrès International de –, C 115

Bleiniederschläge aus Acetatbädern, Kompakte –, Z 49

Bodenverbesserung durch einen synthetischen Polyelektrolyten, Z 125

bois, La composition du – et les rendements de l'hydrolyse, Z 149

Books, German – on Chemical and Cognate Subjects 1939–1950, B 72

Borsäurebestimmung, Die maßanalytische – in Phosphorsäure enthaltenden Lösungen unter Verwendung von Ionenaustauscherharzen, V 293

Bourgeois, P. C 242

brasserie, Quelques problèmes de recherche en –, V 139

$^{82}$Br, Über einige mit $^{14}$C und – durchgeführte organisch-chemische und mikrobiologische Arbeiten, V 220

Bücherbesprechungen, B 23, 47, 69, 101, 121, 171, 193, 222, 248, 294

Büchi, J. C 66

Butadien-Methacrylsäure-Mischpolymerisat, Z 251

C

$^{14}$C, Über einige mit – und $^{82}$Br durchgeführte organisch-chemische und mikrobiologische Arbeiten, V 220

Calciumsulfat als chemisches Rohmaterial, Z 49

Calculations, Chemical –, B 193

Calpatyl, Erfahrungen mit – in der Therapie der Lungentuberkulose, Z 74

caoutchouc, La lutte entre le – naturel et synthétique, V 140

carbonats alcalins et alcalino-terreux, Etude d'équilibre de la décomposition des – en présence ou non d'adjuvants tels que la lice, le métakaolin et la vapeur d'eau, V 192

Carbon Compounds, Chemistry of –, Vol. I A, B 196

Carboxylasen, Untersuchungen über pflanzliche –, V 246

carotène, Sur la biosynthèse du $\beta$- – par *Phycomyces* cultivé sur un milieu contenant de l'acétate de sodium comme unique source de carbone, Z 150

Carotinkonzentraten, Stabilität von –, Z 198

Catalysis, Advances in –, Vol. III, B 196

«Cellaplast»-Wandanstrich, Z 150

charbons européens, Les – et la technique chimique, V 139

Chardonnens, L. C 286

«Chemical Trade News», C 14

Chemie, Kurzes Handbuch der –, B 195

Chemie-Lexikon, B 248

Chemie und Technik, Europäisches Treffen –, C 87, 115, 170

Chemische Gesellschaft, Berner –, V 47, 117, 118, 146 270

Chemische Gesellschaft Zürich, V 69, 99, 117, 119, 146, 147, 190, 220, 294

chemische Industrie, Die –, ausgehend von Erdöl und Erdgasen, V 69

Chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für –, V 22, 268

Chemistry, General –, B 249

Cherbuliez, E. C 267

chimiste, Sur le rôle du – dans l'évolution des industries des matières premières odorantes, 130

Chlorate, Über die Oxydation der – zu Perchloraten, V 247

Chlorgas, Reinigen von Aluminiumschmelzen mit – in der Gießerei, Z 296

Chlorkautschuk aus Latex, Z 50

Chlorkautschukfarben für Betonkonstruktionen, Z 149

Chlorophyll, Neue Verwendungen für –, Z 74

Chlor-Stickstoff-Raffinationsverfahren, Grundsätzliches zum –, Z 296

Chlortrifluorid, Z 271

chromatographie sur papier, Identification des colorants pour denrées alimentaires par la –, V 293

Chromatographie sur plaque d'alumine, V 293

Chromatography, Separation of Organic Acids by –, V 68

chrome, Mécanisme de l'oxydation anodique du – en solution alcaline, V 142

Chromone, Die natürlichen –, V 120

Chronik, 13, 42, 66, 87, 115, 138, 170, 187, 219, 242, 267, 285

Chronologische Übersichtstabellen, B 196

«Cibacthen», Zur Pharmakologie des ACTH-Präparates –, Z 225

Cibanogen, ein neues Sortiment von in saurem Dampf entwickelbaren Azofarbstoffen für den Direkt- und den Reservedruck, Z 102

Cibanonfarbstoffe, Z 102

Claisen-Umlagerung, Zur Kenntnis der –, V 245

cloruro di vinile, Produzione del – su scala industriale, Z 50

cocarboxylase, La signification de la – pour le métabolisme et la thérapeutique, Z 50

colorants, Identification des – pour denrées alimentaires par la chromatographie sur papier, V 293

Colour, Prediction of – of Organic Dyes from Chemical Formulae, V 221

Combustion, Flames and Explosions of Gases, B 101

Comité international de thermodynamique et de cinétique électrochimiques, V 141

Comptes-Rendus de la Seizième Conférence de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliqué, B 223

XXIVe Congrès International de Chimie Industriel, V 139

Conseil de la Chimie Suisse, V 15, 269

Corrosion cathodique du fer en présence d'oxygène. Potentiels de passivation et d'activation du fer, V 142

– en milieu liquide, Données récentes et recherches expérimentales sur la –, V 140

– Phénomènes de –: sur le cadmium en solutions de chlorure de sodium et leur interprétation sur la base du diagramme de potentiel-*p*H, V 141

Corrosion, Le Centre Belge d'Etude de –, V 143

corticotrophine urinaire, Recherches sur la –, V 246

Cortisongewinnung auf mikrobiologischem Weg, Z 251

Cortisonsynthese, Z 25

couches d'hydroxyde, De la structure des – produites anodiquement sur le cadmium, V 141

coulometrischen Analysenmethode, Theorie und Praxis der –, V 293

Coulometrische Titration, mit besonderer Berücksichtigung der coulometrischen Bestimmung von Thiosulfat und coulometrischer Bereitung der volumetrischen Standardlösungen, V 270

Countercurrent Distribution and Its Use, V 294

courbes de polarisation, Etude des propriétés réductrices de l'ion thiosulfurique au moyen des –, V 143

– Observation sur les – d'aciers inoxydables en milieu acide fort, V 142

Cu$^{++}$, Über die Beeinflussung tuberkulostatischer Wirkungen durch –, Z 250

p-Cymol, Dehydrogenierung von –, Z 198

D

Dechema, C 171

– und Achema, 105

déficiences alimentaires, Quelques aperçus au sujet des – chez les végétaux, V 291

Dehydrogenierung von p-Cymol, Z 198

denrées alimentaires, Identification des colorants pour – par la chromatographie sur papier, V 293

désaromatisation, Contribution à l'étude de la –, V 17

Deutsche Chemische Gesellschaft, C 170

diagramme de potentiel-*p*H, Le – du cadmium, dans les solutions de chlorure, V 141

Diagrammes DEBYE-SCHERRER de corps cristallisant à basse température: application aux alcools, V 93

diagrammes de solubilité, L'emploi des –, 53

diagrammes potentiel-*p*H, Premier état des – de différents éléments, V 141

dialyseur continuel efficace, Un – employé dans l'étude des potentiels de centrifugation, V 144

Dieldrin und Aldrin, Z 298

Dielektrika, Die Elektrochemie der –, V 18

Diffusionskonstante und Verteilungskoeffizient, Bestimmung von – in ein und demselben Versuch, V 92

Dinitroparaffine, Elektrolytische Gewinnung gem.–, Z 172

Dokumentation, Zeitsparende –, 185

double couche électrochimique, La – entre l'iodure d'argent et les solutions aqueuses et acétoniques, V 144

Double Layer, Studies on the Electrical –, V 144

Dromoran (l-3-Oxy-N-methyl-morphinan-tartrat), Klinische Erfahrungen mit –, einem neuen synthetischen Analgetikum, Z 26

Druckhydrierung mit Ultraschall, Z 123

Dünnschichtenedindampfer, Der – in der Lebensmittelindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Qualitätsverbesserung von Obstsaftkonzentraten, V 292

Dyeing, The Physical Chemistry of –, B 194

E

eau, L'ionisation de l'–, V 192

Effet magnéto-optique de KERR, B 69

EGGERT, J. C 115

Eidgenössische Technische Hochschule, V 120, 287

Electrochemistry, Textbook of –, Vol. II, B 122

électrochimie, Considérations sur l'– des régions interphases, V 144

– Exposé général d'introduction à la section du programme consacrée à la nomenclature et aux définitions de l'–, V 145

elektrischer Energie, Neue Wege in der Verwendung – zu chemischen Vorgängen (Glimmlicht-Elektrolyse), 177

Elektroden, Zur begrifflichen Unterscheidung einfacher und zweifacher –, V 145

elektrolytische Abscheidung von Aluminium, Ein Hydridbad für –, Z 271

elektrolytischen Aluminiumabscheidung, Über Organo-Aluminiumverbindungen und ihre Anwendung zur –, Z 296

Elektronengasmodell, Verzweigtes –. Deutung der Lichtabsorption von Acridinfarbstoffen, V 248

Elektronen in Molekülen, Chemische Bindung und Zustände von –, V 147

«Embrau», Observations cliniques sur l'emploi de l'– (Schweiz. Serum- und Impfinstitut) dans les affections de l'appareil circulatoire, Z 103

Engrais, Les –, B 196

enseignement moderne de la chimie, L'– destiné aux ingénieurs chimistes, V 140

Entwässerung, Taschenbuch der Stadt–, B 71

Enzymatische Analyse, B 24

enzymes protéolytiques, Interaction des – avec des films de protéine, V 245

Enzyme, Über Stärke und stärkespaltende –, V 119

Epicuticula der Wolle, Einige Bemerkungen über die –, Z 102

équipotentielles, Sur la distribution des – dans les cuves d'électrolyse, V 144

Erdöldestillaten, Chemische Raffination von – mittels Formaldehyd, Z 124

Erdöl und Erdgasen, Die chemische Industrie, ausgehend von –, V 69

Erreger des Wachstums und ihre Antagonisten, 253

esters, Sur les transformations des –, V 192

ETH, Gesellschaft ehemaliger Studierender der –, C 219

F

Fachausdrücke, Englische und deutsche chemische – / German-English Chemical Terminology, B 222

FARADAY, Pouvoir rotatoire magnétique (Effet –), B 69

Farbe, «Die –», B 295

Farben-, Lack- und Kunststoff-Lexikon, B 223

Farbentwicklungsschichten des Handels, Das Auflösungsvermögen der –, V 94

Farben zweiter Ordnung, Über –, V 244

Färbereifachleuten, Schweizerische Vereinigung von –, V 289

Färberei- und textilchemische Untersuchungen, B 194

Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie, Z 25, 50, 102, 172, 198, 225, 272, 297

Feinstwaagen, Neuzeitliche –, 236

FELLENBERG, TH. v. C 42

fermentation en acétone et butanol, Valorisation des hydrates de carbone métropolitains ou coloniaux par la –, Z 174

fer, Potentiels de passivation et d'activation du –. Corrosion cathodique du – en présence d'oxygène, V 142

– Sur le passivation du – en présence de chlorure, V 142

Festkörperchemie, Einführung in die –, B 294

Fette als Rohmaterial für die chemische Industrie, Z 198

«Fiberfrax», Z 273

Fibravyl: Rhovyl, – und Thermovyl, Z 173

FICHTER, F. C 170

FIERZ-DAVID, H. E. C 66

Filme, Chemische Textilfasern, – und Folien, B 195, 295

films de protéine, Interaction des enzymes protéolytiques avec des –, V 245

Flammschutzmittel, Z 273

Flaxedil, Klinische Erfahrungen mit –, einem synthetischen curarisierenden Mittel, Z 124

Fliegenrassen, DDT-resistente –, Z 25

«Flumser Steinwolle», Z 123

fluorhaltiger Präparate, Wirkung – auf Pflanzenwachstum und F-Gehalte im abfließenden Wasser, Z 26

Fluorine Chemistry, Vol. I, B 23

Fluorkunststoffe, Z 251

– Über –, Z 298

Fluorproblem, Aktuelles zum –. Neue Feststellungen im Wallis zum Problem «Fluor, Karies und Thyreoidea», Z 49

fluorurati, Recenti progressi nel campo dei derivativi –, Z 196

Fluorwasserstoff, Einfluß von – auf Pflanzenwuchs und Bodenreaktion, Z 26

Föderation textilchemischer und koloristischer Vereine, Internationale –, C 171

Folien, Anforderungen an Verpackungs–, Z 74

– Chemische Textilfasern, Filme und –, B 195, 295

FONIO, A. C 187

Food and Food Products, The Chemistry of –, Vol. III, B 223

Formaldehyd aus Methylalkohol, Z 249

Fortschrittsberichte über Werkstoffe für die chemische Industrie (5. Reihe), Z 24

FOURIER-Synthese von Kristallen und ihre Anwendung in der Chemie, B 171
Fuchsine, L'origine du nom de –, 218

G

Gallium, Z 272
Gärungsgewerbe; Landwirtschaft, –, Lebensmittel und Hygiene, Z 26, 51, 74, 104, 125, 151, 174, 226, 298
Gastafeln, B 249
Gegenstromextraktionsapparatur, Eine einfache –, V 243
Genetik und Chemie, V 116
Geochemistry, Principles of –, B 223
Gerbung, Samisch- und Glacé- – mit «Immergan», Z 74
Gewässern, Über Nutzen und Schaden des Uferbewuchses an fließenden –, B 223
gewerblichen Chemie, Praktikum der –, B 223
Gifte; Arzneimittel, –, Kosmetika und Riechstoffe, Z 25, 50, 73, 102, 124, 150, 173, 198, 225, 250, 273, 297
Glanzoxydierung, Über die – von Aluminium, Z 297
Glas, Ein einfaches Verfahren zur Herstellung hochbrechender dünner Schichten auf –, 218
Glimmlicht-Elektrolyse, Neue Wege in der Verwendung elektrischer Energie zu chemischen Vorgängen (–), 177
Gluconsäure und ihre technische Verwendung Z 224
Glykoside, Neue herzwirksame – aus der weißen Meerzwiebel, Z 103
GMELIN-Institut für anorganische Chemie und seine Dokumentationsaufgaben, Das –, V 243
GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, B 71, 222
Grilon als Kunststoff, 77, 165
Grundoperationen, Literaturberichte über –, Z 101
Guayul, Kautschukgewinnung aus frisch geerntetem –, Z 173
GUERBETsche Reaktion, Über die – und ihre technische Bedeutung, Z 150
GÜNTHARD, H. C 219

H

Harnstoffbildung, Zur Theorie der –, V 22
HARTMANN, M. C 66
Heparine, Polyvinylalkohol-polyschwefelsäureester als Modellsubstanzen für synthetische –, Z 103
– Zur Kenntnis der –, V 21
hochbrechender dünner Schichten, Ein einfaches Verfahren zur Herstellung – auf Glas, 218
hochpolymerer Ester, Über die Kinetik der alkalischen Verseifung –, V 92
Holzkonservierung, Neue Theorie der –, Z 125
Holzöl, Das –, B 48
HOPFF, H. C 219
hormone adrénocorticotropique, Etude des effets biochimiques et cliniques d'une nouvelle préparation d'–, Z 225
Hormone Research, Recent Progress in –, Vol. VII, B 222
Hydrierung von Schieferölen, Z 150
hydrocarbures aromatiques à trois noyaux condensés, Structure électronique des –, V 95
hydrogène, Fabrication de l'– à partir du gaz naturel, Z 149
hydrolyse, La composition du bois et les rendements de l'–, Z 149
Hygiene; Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und –, Z 26, 51, 74, 104, 125, 151, 174, 226, 298
– und Tabak, V 292

I

Impfung, Mißerfolge bei der BCG- –, Z 124
Industrie et énergie nucléaires, V 147
industries des matières premières odorantes, Sur le rôle du chimiste dans l'évolution des –, 130
Influenzaschutzimpfung, Zur –, Z 251
ingénieurs chimistes, L'enseignement moderne de la chimie destiné aux –, V 140
Inorganic Compounds, Structural Chemistry of –, Vol. II, B 69
Insect-Repellents, Z 103
Insektizide, Die Chemie der –, V 221
insetticidi di contatto, Impiego di sinergici nella lotta contro la mosca domestica agli –, Z 273
Insulin, Das NPH-–, ein neues Intermediärinsulin, Z 173
XII. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie und Feier des 75-jährigen Bestehens der «American Chemical Society», V 16
Ionenaustauschharzen, Die maßanalytische Borsäurebestimmung in Phosphorsäure enthaltenden Lösungen unter Verwendung von –, V 293
iris, Evaluation des irones dans leurs mélanges et dans les essences absolues d'–, 277
irones, Evaluation des – dans leurs mélanges et dans les essences absolues d'iris, 277
Isolationen, Reflektierende –, Z 271
Isonicotinylhydrazin, Chemotherapie der Tuberkulose mit Rimifon (–), Z 250
Isophtalsäure, Z 219

J

JAAG, O. C 219
Jodierte Wolle, Z 225
jus de carottes, De quelques analyses bactériologiques de – et de jus de fruits, V 292

K

Kaltpreßschweißung von Metallen, Versuche über die –, Z 196
KARRER, P. C 171, 187, 267
Katalytisches Verhalten von Spinellen, V 247
Kautschuk, Ein neuer GR-S-–, Z 273
– Mit Öl verdünnter synthetischer –, Z 225
– Synthetischer – aus chlorsulfoniertem Polyäthylen, Z 225
– und Kunststoffe, Z 50, 74, 103, 125, 150, 173, 198, 225, 251, 273, 298
Kautschukgewinnung aus frisch geerntetem Guayul, Z 173
Kautschukhaltige Klebestoffe für die Bau- und Möbelindustrie, Z 151
Kautschuks, Technische Polymerisationsverfahren zur Gewinnung synthetischen –, Z 173
Kernphysik, Europäischer Rat für –, C 267
KERR, Effet magnéto-optique de –, B 69
11-Keto-Steroiden, Zur Synthese von –, V 91
Kieselgur, B 72
$^{60}$Kobalt, Therapeutische Wirkung von –, Z 250
Kohle, Elementarvorgänge der Verbrennung und Vergasung der –, Z 224
– Organische Säuren aus –, Z 225
– Zyklische Produkte aus –, Z 224
Kohlenasche, Chemikalien aus –, Z 225
Kohlenoxydhydrierung, Technische und wirtschaftliche Möglichkeiten der –, Z 172
Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasser, Z 73
– Katalytische Oxydation in der Dampfphase einiger $C_4$-–, Z 150
Kohlenwasserstoffölen, Aromatisierendes Kracken von –, Z 102
kolloide Aufbau der lebenden Substanz, Der –, B 23
Kolorimetrische Analyse, B 193
Kontaktinsektizid, Neues –, Z 26
Korrigenda, 228, 276
Korrosion, Biochemische – von Eisen, Z 24
– Neuere Anschauungen über das Verhältnis der elektrochemischen zur chemischen –, 156
– Über den Zusammenbruch der Oxydfilme auf Metalloberflächen in sauren Dämpfen und den Mechanismus der atmosphärischen –, 3
Korrosionsbeständigkeit von Titan, Zirkon und rostfreiem Stahl, Z 296
Korrosionsproduktes, Zum Einfluß der kristallographischen Natur des ersten – auf den weitern Verlauf des Angriffes, V 21
Kosmetika; Arzneimittel, Gifte, – und Riechstoffe, Z 25, 50, 73, 102, 124, 150, 173, 198, 225, 250, 273, 297
Kristallen, FOURIER-Synthese von – und ihre Anwendung in der Chemie, B 171
Kristallisation, Ammoniumnitratgewinnung durch kontinuierliche Vakuum-–, Z 196
Kristallstruktur, Die – der purinanalogen Verbindung Xanthazol-Monohydrat. Direkte röntgenographische Molekülkonstitutionsbestimmung, V 248
Kristallsuspensionen von Testosteronestern, Überlegene Wirkung von – im Vergleich zu öligen Lösungen und Emulsionen, Z 198
Kryoliths, Zur Chemie des –, Z 296
Kunststoffe für Verpackungszwecke, Z 74
– Kautschuk und –, Z 50, 74, 103, 125, 150, 173, 198, 225, 251, 273, 298
Kunststoffen, Anwendungen von – im Rohrleitungs- und Apparatebau, Z 298
Kunststoff-: Farben-, Lack- und –-Lexikon, B 223
Kunststoffgebiet, Einführung in das –, B 71
Kunststoff, Grilon als –, 77, 165
Kunststoffmesse 1952 in Düsseldorf, C 115, 138, 286
KUNZ, M. C 66
Kupfer, Aluminium gegen –, Z 271
– Elektrolytische Raffination von – aus ammoniakalischen Cuprosalzlösungen, Z 73
– Mit – plattiertes Aluminium, Z 297
– Schwammartiges – hoher Reinheit aus verbrauchten Beizen der Kupfer- und Messingindustrie, Z 149
Kupfer-3-phenylsalicylat, Z 251

L

Lack-; Farben-, -- und Kunststoff-Lexikon, B 223

Lackierung, Kontinuierliche Anodisierung und - von Aluminium-Bändern, Z 297

«Lack- und Farbenchemie», C 13

Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene, Z 26, 51, 74, 104, 125, 151, 174, 226, 298

Lanostadienols, Zur Konstitution des -, V 91

Latextechnologie, Neueste Fortschritte in der -, Z 173

Lebensmittelfarbstoffe, Überwachte -, Z 125

Lebensmittelhandels, Warenkunde des -, B 223

Lebensmittelindustrie, Der Dünnschichteneindampfer in der - unter besonderer Berücksichtigung der Qualitätsverbesserung von Obstsaftkonzentraten, V 292

Lebensmittel; Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, - und Hygiene, Z 26, 51, 74, 104, 125, 151, 174, 226, 298

Leichtbeton, Z 123

Leichtbeton in Schweden, Z 123

Leichtmetallen, Galvanische Überzüge auf -, Z 272

Leichtmetall, Verbindungen von -, Z 296

Leipziger Messe, C 138

Leistungssteigerung, Licht und Farbe als Mittel zur -, V 101

Licht und Farbe als Mittel zur Leistungssteigerung, V 101

Lignin, Über natürliches und künstliches -, Z 249

- The Chemistry of -, B 122

Ligninverstärkte Nitril-, Neopren- und Naturkautschuke, Z 103

Lithium und seine Verbindungen, Z 72

Logarithmische Rechentafeln, B 72

M

Magnesium, B 222

Magnesiumherstellung, Zur Technologie der -, Z 25

magnésium poli anodiquement, La surface du -, V 142

makromolekulare Chemie, «Die -», C 87

Maleinsäure, Racemische Weinsäure aus -, Z 124

Marcel-Benoist-Stiftung, C 187

Materialprüfung, Auftrag und Gegenstand, Methoden und Mittel der -, B 196

Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer Verband für die -, C 268

Mathematik, Einführung in die höhere -, B 194

matière, La -, base de toutes les industries, V 139

Max-Planck-Gesellschaft, C 171

Medical Literature, Current List of -, Vol. 21, B 223

médicaments synthétiques, La tuberculose mise en échec grâce à deux -, 86

Medicinal Chemistry, 2. Bd. B 123

Medicinals, Some Recent British Contributions in the Field of -, V 190

Mehl, Verbesserung der Backfähigkeit und Bleichen von -, Z 104

Mercaptanen, Extraktion von - aus Leichtölbrennstoffen, Z 225

Mesure de la capacité différentielle de la couche double par les méthodes de la polarographie oscillographique, V 145

- Étude sur les méthodes de - des tensions de polarisation, V 141

Metallgewinnung durch chemische Reduktion, Z 224

Metallkomplexe, Über die Eigenschaften einiger - der p-Aminosalicylsäure, Z 250

Metallkunde, Grundlagen der - in anschaulicher Darstellung, B 48

- Grundriß der Allgemeinen -, B 195

Metalloberflächen, Über den Zusammenbruch der Oxydfilme auf - in sauren Dämpfen und den Mechanismus der atmosphärischen Korrosion, 3

Metallurgie, Z 24, 49, 73, 102, 123, 149, 172, 196, 224, 249, 271, 296

métaux, Sur la passivation chimique des -, V 143

Methangärung, Mechanismus der -, Z 151

Methan, Gewinnung von - aus Kohlenflözen, Z 124

méthanol solide et liquide, L'organisation intermoléculaire dans le -, V 93

Methylalkohol, Formaldehyd aus -, Z 249

1-Methyl-4-phenyl-piperidin-(4)-alkylsulfone, Synthese und analgetische Wirkung einiger -, Z 251

Meyer, K.-H. C 87, 115, 285

Miescher, K. C 42

mikrobiologische Verfahren, Kontinuierliche Sterilisation von Nährböden für -, Z 298

Mikrochemie, 280

Mikrosauerstoffbestimmung, Über die direkte -, V 146

Milchbehandlungsverfahren, Die Uperisation, ein neuartiges -, V 291

Milch, Biologische und physiologische Merkmale der uperisierten -, V 292

Milch, Chemikalien aus -, Z 226

- Uperisation der -, 212

Mischdünger aus Fluorapatit, Salpetersäure, Phosphorsäure und Ammoniak, Z 24

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 14, 42, 66, 87, 139, 171, 219, 268, 287

molécules diatomiques, Données spectroscopiques concernant les -, B 69

Molekülkonstitutionsbestimmung, Direkte röntgenographische -. Die Kristallstruktur der purinanalogen Verbindung Xanthazol-Monohydrat, V 248

Molybdän, Höchsttemperaturbeständige Werkstoffe durch Silicieren von Wolfram und -, Z 296

Molybdenum Compounds, B 295

Mottenschutzmittel, Die Chemie der -, Z 272

N

Napalm, ein neues Kampfmittel, Z 24

Nationalfonds, Schweizerischer - zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, C 219

Naturforschende Gesellschaft Bern, V 47, 118

- Zürich, V 116, 190

Naturseide, Spezialmethoden zum Entbasten der -, Z 172

Naves, Y.-R. C 138

Nebennierenrindeninsuffizienz, Behandlung der -, Z 251

Nickelderivate von Azofarbstoffen, Z 198

Nickeloxyd, Die Lösungsgeschwindigkeit von - in verdünnter Säure, V 20

Nitroalkanderivativen, Beziehungen von - zu DDT, Z 74

Nobelpreis für Chemie, C 13, 286

Nobelpreisträger für Chemie, Tagung der - C 87, 115, 188

Nocardamins, Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des -, Z 103

nucléaires, Industrie et énergie -, V 147

Nucleic Acids, The Biochemistry of the -, B 70

Nylon, Echtfärbungen auf -, Z 172

O

Oberflächenaktive Alkylaroylsulfopropionate, Z 124

Oberflächengewässern, Beurteilung der Selbstreinigungskraft von -, 229

Oberfläche von anodisch und chemisch geglänztem Reinstaluminium, Messungen und Abbildungen der -, Z 271

Ölgasfabrikation, Z 197

onde électronique broglienne, Le rôle de l'- dans la chimie moderne, V 67

Orasolfarbstoffen, Das Färben von Mouton doré mit -, Z 173

Organic Acids, Separation of - by Chromatography, V 68

Organic Chemistry, Texthook of -, B 196

Organic Synthesis, Vol. 31, B 196

Organo-Aluminiumverbindungen und ihre Anwendung zur elektrolytischen Aluminiumabscheidung, Über -, Z 296

Organische Chemie, B 48

organischen Mikroanalyse, Über Fortschritte in der -, insbesondere in der Bestimmung funktioneller Gruppen, 34

organischer Verbindungen, Prozenttabellen -, B 193

Ornithin, Das - als Biokatalysator, V 22

oscillations électrochimiques, Théorie des -, V 143

oxinähnlicher Verbindungen, Über die tuberkulostatische Wirkung einiger -, Z 250

oxydation anodique du chrome en solution alcaline, Mécanisme de l'-, V 142

Oxydation, Katalytische - in der Dampfphase einiger $C_4$-Kohlenwasserstoffe, Z 150

- Über die - der Chlorate zu Perchloraten, V 247

Oxydfilme, Über den Zusammenbruch der - auf Metalloberflächen in sauren Dämpfen und den Mechanismus der atmosphärischen Korrosion, 3

Oxydgehaltes, Beitrag zur Frage des -, V 95

Ozonbestimmung, Die - bei der Trinkwasseruntersuchung, V 293

ozonides, Etude du spectre d'absorption infrarouge des - des trans-stilbène, styrène, anéthole, benzène, naphtalène, cyclohexène et limonène, V 98

P

Paint and Varnish Production Manual, B 194

Papain in der Küche, Z 74

Paper, Pulp and -, 1. Bd. B 122

Schaumstoffen, Herstellung von – aus Kautschuk und Kunststoffen mittels Sulfonylhydrazid, Z 125
Schieferölen, Hydrierung von –, Z 150
Schmiermittel von heute und morgen, Z 198
Schwammkautschuk aus GR-S-Latices, Z 173
Schwefel, Extraktion von – aus Schwefelerzen, Z 102
Schwefeltherapie, Die intravenöse –, Z 102
Schwefelwasserstoff, Verwendung von – in Pulver- oder Tablettenform zur geruchfreien Ausfällung leichtfiltrierbarer Sulfidniederschläge der $H_2S$-Gruppe, Z 172
«Schweizer Archiv für angewandte Wissenschaft und Technik», C 66
Schweizerische Chemiker-Kammer, Bericht des Präsidenten über das Jahr 1951, M 44
Schweizerische Chemische Gesellschaft, C 87, 242, V 16, 91, 243
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, C 242, V 291
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, V 22, 268
Schweizerischer Chemiker-Verband:
Chimia, Bericht über die –, M 45
Eiweißchemie, Vortragszyklus über –, M 171, 219, 268
Generalversammlung 1952, M 14, 43
– Protokoll der –, M 87
Geschäftsstelle, Bericht der – über das Jahr 1951, M 45
Honorartarif, M 14
Liste beratender Chemiker, M 46
Mitglieder, Neue –, M 14, 46, 66, 90, 139, 220, 268, 287
Mitgliederstatistik 1951, M 220
Mitgliederwerbung, M 139
Präsidialbericht 1951, M 42
Stellenvermittlung, M 139
Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten, V 289
Selbstreinigungskraft von Oberflächengewässern, Beurteilung der –, 229
Sensitometrischer Querschnitt durch die Photolaboratorien der Schweiz, V 94
Silberchloridgelatineemulsionen, Elektronenmikroskopische Untersuchung des Reifungsprozesses von –, V 94
Silberhalogenidsuspensionen, Das Lichtstreuungsvermögen flüssiger und trockener –, V 94
Silberkomplexe von Polyaminen, V 248
Silicieren, Höchsttemperaturbeständige Werkstoffe durch – von Wolfram und Molybdän, Z 296
Siliciumoxyhydrid, Z 125
Silicones, An Introduction to the Chemistry of the –, B 48
Silikone, Einführung in die Chemie der –, B 122
sinergici, Impiego di – nella lotta contro la mosca domestica resistente agli insetticidi di contatto, Z 273
Société de Chimie Industrielle, 35e Anniversaire de la –, 129
Société des Ingénieurs et Architectes, Lausanne, V 147
Société Suisse de Chimie, C 87, 242, V 16, 91, 243
Society of Chemical Industry (London), Fine Chemicals Group, V 190, 221
soufre, Le –, B 223
spectres de vibration, Les – dans la recherche organique, V 97
Spektroskopie, Zur – mehratomiger Radikale in der Gasphase, V 247
Spinellen, Katalytisches Verhalten von –, V 247
Stahl, Korrosionsbeständigkeit von Titan, Zirkon und rostfreiem –, Z 296
Stahloberfläche, Wirkungsgrad verschiedener Verfahren zur Entfernung der Mineralölfilme von der –, Z 49
Stärke, Über – und stärkespaltende Enzyme, V 119
Statistical Methods for Chemists, B 72
Steinwolle, «Flumser –», Z 123
Sterilisation, Kontinuierliche – von Nährböden für mikrobiologische Verfahren, Z 298
Stevosid, ein natürlicher Süßstoff, Z 50
Stipendien, Jahresbericht 1951/52 der Stiftung für – auf dem Gebiete der Chemie der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, V 268
Stoll, A. C 13, 66
Streptokinase-Streptodornase «Wellcome», Über die Verwendung von – zur Verflüssigung von Blutcoagula in Pneumolysenhöhlen, Z 124
Streptomycins, Über pharmakodynamische Wirkungen des – und deren Bedeutung für therapeutische Fragen der Pädiatrie, Z 74
Strophanditins, Versuche zur Umwandlung des – in Analoge der Sterecidhormone, V 287
Styrol-Monoalkylmaleat-Mischpolymerisate, Z 226
Substitutionsreaktionen am Benzolring, Über den Mechanismus der –, V 244
*Succus liquiritiae*, Nebenwirkungen des –, Z 297
Sulfitablauge, Das Problem der wirtschaftlichen Verwertung der –, Z 297
Sulfitablaugenverwertung, Neue Wege der –, Z 297
Sulfonamidkombination, Klinische Versuche mit einer neuen –, Z 251
Sulfonamidpräparat Paradin (Hommel), Unsere Erfahrungen mit dem –, Z 102
Sulfonylhydrazid, Herstellung von Schaumstoffen aus Kautschuk und Kunststoffen mittels –, Z 125
surface du magnésium, La – poli anodiquement, V 142
Surface Films in Anodic Processes, V 142
Synopen (Geigy), Reisekrankheit; Erfahrungen mit – bei Seekrankheit, Z 124
Synthesegasgewinnung unter Druck, Z 225

T

Tabak. Hygiene und –, V 292
Technik, Allgemeine chemische –, Z 24, 101, 123, 149
technischen Chemie, Grundriß der –, B 30
Technologie, Chemische –, Bd. 3, B 70
Terminology, German-English Chemical – / Englische und deutsche chemische Fachausdrücke, B 222
Terramycin-Amphoter I, Versuche zur klinischen Anwendung von –, Z 124
Terramycins, Die Struktur des –, Z 297
Textil-; Farbstoff-, –- und Zellstoffindustrie, Z 25, 50, 102, 172, 198, 225, 272, 297
Textilfasern, Chemische –, Filme und Folien, B 195, 295
– Filme und Folien, Chemische –, B 24
Textilien, Feuerfeste Ausrüstung von –, Z 225
Thermodynamic Analysis, A – of the Volta Effect, V 144
Thermodynamik, Allgemeine und chemische –, B 191
thermodynamique, Comité international de – et de cinétique électrochimiques, V 141
– moderne, Les bases intuitives de la –, V 140
Thermovyl; Rhovyl, Fibravyl und –, Z 173
Thiophene and Its Derivatives, B 196
Thiopyryliumsalze, Beitrag zur Kenntnis der –, V 16
Thiosemicarbazon des Isonicotinaldehydes, Z 25
– des Nicotinaldehydes, Z 25
Titan, B 71
– Korrosionsbeständigkeit von –, Zirkon und rostfreiem Stahl, Z 296
Titration, Coulometrische –, V 270
Tonerde, Die chromatographische Reinigung anorganischer Salze mit aktivierter –, Z 196
Tonminerale, Die silicatischen –, B 23
Tonmineralien, Über einige organische Derivate von –, V 18
Toxicity, Selective –, B 70
Treibmitteln, Entwicklung und Bedeutung von – bei der Herstellung von Schaumstoffen aus Kautschuk und Kunststoffen, Z 125
Trinkwasseruntersuchung, Die Ozonbestimmung bei der –, V 293
Trocknen in der chemischen Industrie, 180
tuberculose, La – mise en échec grâce à deux médicaments synthétiques, 86
Tuberkulose, Chemotherapie der – mit Rimifon (Isonicotinylhydrazin), Z 250
tuberkulostatischer Wirkungen, Über die Beeinflussung – durch $Cu^{++}$, Z 250
tuberkulostatische Wirkung, Über die – einiger oximähnlicher Verbindungen, Z 250
tyrosine, Un dosage polarographique de la –, V 98

U

Überzüge auf Aluminium, Galvanische –, Z 272
– auf Leichtmetallen, Galvanische –, Z 272
– Chemische und galvanische –, B 195
– Galvanische – auf Aluminium, Z 224
– Metallische – auf Metall durch Aufdampfen im Vakuum, Z 197
Uferbewuchses, Über Nutzen und Schaden des – an fließenden Gewässern, B 223
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, B 70
Ultraschall, Druckhydrierung mit –, Z 123
Ultraschall-Löten von Leichtmetallen, Z 49
Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, B 171
Unesco, Die Wissenschaft im Aufbauwerk der –, 153
Union der Ernährungsgesellschaften, Internationale –, C 171
Union Internationale de la Chimie, C 87
Universität Basel, C 13
– Bern, V 68

Papierchromatographie, B 72
Papierechtfarbstoffe, Die –, Z 25
Papierfärbungen, Licht- und wasserechte –, Z 173
Papier, Schutzüberzüge für –, Z 74
Paraaminosalicylsäure (PAS), Nebenerscheinungen im Verlaufe der Tuberkulosebehandlung mit –, Z 50
passivation, Sur la – chimique des métaux, V 143
passivité, Considérations sur la définition de la –, V 141
Patente, Neue Schweizer –, 27, 51, 76, 104, 127, 151, 175, 199, 227, 252, 274, 298
Patentrecht, Chemie und –, B 72
Pectic Substances, The –, B 23
Pektinstoffe, Über –, V 99
Perchloraten, Über die Oxydation der Chlorate zu –, V 247
Petroleum, Quantitative Trennung von West-Virginia-–, Z 50
IV. Petroleum-Weltkongreß 1955, C 87
Pflanze, Die Vitaminbildung der höheren – in Abhängigkeit von ihrer Ernährung, V 291
Phase Transformations in Solids, B 47
*p*H, Bases thermodynamiques de la notion de –, V 145
– Comparaison expérimentale de la technique ordinaire et d'une technique rigoureuse de détermination des –, V 145
Phenolgewinnung durch Wasserstoffabspaltung, Z 250
Phenolsynthese, Eine neue –, Z 124
Phenylazid, Reaktionen mit schwerem Stickstoff (Konstitution von –), V 93
Phenyl-p-aminosalicylat, Antibiotische Wirkung von –, Z 273
Phorylharze, Neue phosphorhaltige Harze, –, Z 173
phosphorylase de pomme de terre, Propriétés de la –, V 92
Phtalocyanin als Schmiermittelzusatz, Z 150
Phtalsäureanhydrid, Katalytische Oxydation mit Luft von höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen zu –, Z 73
Physiologische Chemie, 1. Band, B 222
physiologischen Chemie, Lehrbuch der –, B 249
Pigmentdrucken, Neue Methoden zur Fixierung von –, Z 225
Pigmente, Neuere anorganische –, Z 172
Pigmentfarben für weichgemachte Vinylchloridpolymere, Z 198
Piperidinderivate, Eine Reihe neuer –, V 91
plastici rinforzati, Resine polyestere e –, Z 273
Platin, B 71
Platinmetalle, B 71
Plattner, Pl. A. C 87
Polarimeter-Halbschatten, Dreiteiliger oder zweiteiliger –? 39
polarographie oscillographique, Mesure de la capacité différentielles de la couche double par les méthodes de la –, V 145
polissage électrolytique, Etudes sur le –, V 143
Polyalkylene Sulfides, V 98
Polyaminen, Silberkomplexe von –, V 248
Polyäthylen, Synthetischer Kautschuk aus chlorsulfoniertem –, Z 225
Polymer Chemistry, Progress in –, V 67
Polymerisationskinetik, B 123
Polymerisations-Kunststoffe, insbesondere der Acrylreihe, für die Textilindustrie, Z 297
Polymerisationsverfahren, Technische – zur Gewinnung synthetischen Kautschuks, Z 173
Polymers, Vinyl and Related –, B 194
polysaccharide, Sur un – isolé de *Clostridium Butyricum*, V 98
Polyvinylalkohol-polyschwefelsäureester als Modellsubstanzen für synthetische Heparine, Z 103
Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate, B 48
Polytrifluorchloräthylen im chemischen Apparatebau, Z 298
Posternak, Th. C 242
potentiels critiques, Des – des dépôts électrolytiques à l'échelle des indicateurs radioactifs, V 143
Potentiels de centrifugation dans des solutions colloïdales d'$As_2S_3$, V 145
– Un dialyseur continuel efficace employé dans l'étude des –, V 144
Potentiels de passivation et d'activation du fer. Corrosion cathodique du fer en présence d'oxygène, V 142
potentiels électrochimiques, Les – du niobium, du tantale et du protactinium en solution fluorhydrique, V 143
Pouvoir rotatoire magnétique (Effet Faraday), B 69
Präparative anorganische Chemie, B 121
präparativen anorganischen Chemie, Handbuch der –, B 121, 294
Preßschweißen, Warm- –, Z 73
Preßschweißung, Z 271
Priscophen, Behandlungsergebnisse mit –, einem neuen Kombinationspräparat zur Behandlung neurovegetativer Störungen, Z 26
Produits Chimiques, Surplus Exportables en –, B 72
Prostatahypertrophie und Prostatakrebs, Z 103
Pulp and Paper, 1. Bd. B 122
Pulvermetallurgie, Erfahrungen aus der –, Z 296
Pyrylocyanine, Zur Kenntnis der –, V 243

R

Radikale, Zur Spektroskopie mehratomiger – in der Gasphase, V 247
radioactivité, La – au service de la chimie, V 68
radioaktiven Indikatoren, Über die Anwendung von –, 201
Radioaktivität, Angewandte –, B 249
Radio-Isotope, Die –, B 223
Raman-Effekt, Der – und seine analytische Anwendung, B 193
Rapses, Ertrags- und Qualitätsverbesserung des – durch Anbau-, Düngungs- und Erntemaßnahmen, V 292
Rassemblement Européen des Arts Chimiques 1953, Le –, à Paris, C 242
réaction $Cu \rightleftharpoons Cu^{++}$, Cinétique de la –, V 97
Reaktivität fester Stoffe, Internationales Symposium über die –, C 87
Réarrangements moléculaires et inversion de Walden, B 48
Reduktone, ihre chemischen Eigenschaften und biochemischen Wirkungen, B 194
Referate, 24, 49, 72, 101, 123, 149, 172, 196, 224, 249, 271, 296
Reflektierende Isolationen, Z 271
Refraktometrisches Hilfsbuch, B 193
Registers der Ingenieure, Architekten und Techniker, Aufsichtskommission des Schweizerischen –, C 87
Reichstein, T. C 13, 242
Reinigung, Die chromatographische – anorganischer Salze mit aktivierter Tonerde, Z 196
– Die – von farbstoffhaltigen Abwässern, V 289
Reinstaluminium, Messungen und Abbildungen der Oberfläche von anodisch und chemisch geglänztem –, Z 271
Reisekrankheit: Erfahrungen mit Synopen (Geigy) bei Seekrankheit, Z 124
Rektifikationskolonnen, Die automatische Regelung von – im Laboratorium, 258
Resine polyestere e plastici rinforzati, Z 273
Rhovyl, Fibravyl und Thermovyl, Z 173
Riboflavin-5'-Phosphat, Synthese von reinem – im großen, Z 25
Riechstoffe; Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und –, Z 25, 50, 73, 102, 124, 150, 173, 198, 225, 250, 273, 297
Rimifon, Apparition de bacilles de Koch résistant au – chez un malade traité par ce médicament, Z 250
– Chemotherapie der Tuberkulose mit – (Isonicotinylhydrazin), Z 250
– Production de bacilles de Koch résistant au – *in vitro*, Z 250
Rimifon-Resistenz, Erste Beobachtungen von –, Z 251
«Rimifon Roche», Orientierung über das Antituberculoticum –, Z 150
Robert-Gneihm-Vorträge, V 120, 287
rodenticides, Les préparations anticoagulantes et leurs applications comme –, V 140
Rohphosphataufschlusses mit Salpetersäure, Theorie und Praxis des –, Z 102
Rothlin, E. C 188
rougissement, Le – des pommes, Z 151
Rubber-Stichting, C 14, 66, 115, 138, 190
Rückblick, 1
Ruzicka, L. C 267

S

Salon de la Chimie, C 242
Salpetersäure, Theorie und Praxis des Rohphosphataufschlusses mit –, Z 102
Sandoz, A. C 66
SAP. Ein neuer Werkstoff aus gesintertem Aluminiumpulver, Z 271
Sauerstoff, B 71
Säuren, Organische – aus Kohle, Z 225
savants en voyage, «Société pour les –», C 14
Schaumgummi, das ideale Polsterungsmaterial, Z 151, 228

Université de Genève, Ecole de Chimie, V 270
Uperisation der Milch, 212
Die –, ein neuartiges Milchbehandlungsverfahren, V 291
uperisierten Milch, Biologische und physiologische Merkmale der –, V 292
Urogastrone, L'–, nouveau facteur anti-ulcéreux à caractère hormonal, Z 173

V

végétaux, Quelques aperçus au sujet des déficiences alimentaires chez les –, V 291
Veilchenriechstoffe, Über die Abkömmlinge der – im Stoffwechsel der Tiere, V 190
Verbinden von Metallen, Das – unter sich oder mit anderen Werkstoffen, Z 197
Verbrennungsmotoren, Untersuchungen zum Verschleiß im Zylinder von –, B 222
Vergasung fester Brennstoffe, bei hohem Druck, Z 197
Versammlungen, Kongresse, V 15, 47, 67, 91, 115, 139, 190, 220, 243, 268, 287
Verschleiß im Zylinder von Verbrennungsmotoren, Untersuchungen zum –, B 222
Verteilungskoeffizient, Bestimmung von Diffusionskonstante und – in ein und demselben Versuch, V 92
Vinylchloridpolymere, Pigmentfarben für weichgemachte –, Z 198
Viskoseverfahren, Chemiefasern nach dem –, B 71
Vitamin $A_2$, Synthese von –, Z 25
Vitamin-$B_{12}$-Gewinnung durch direkte Bakteriengärung, Z 124
Vitamin $B_{12}$, Isolierung von – aus Leberextrakt sowie aus Rückständen der Streptomycinfabrikation, Z 103
– Über das Vorkommen von – in Mycobakterien, Z 273
Vitaminbildung, Die – der höheren Pflanze in Abhängigkeit von ihrer Ernährung, V 291
VOLTA Effect, A Thermodynamic Analysis of the –, V 144

W

WAGNERS Tabellen zur Ermittlung des Prozentgehaltes wäßriger Lösungen chemisch reiner Substanzen mit Hilfe des Zeiß-Eintauchrefraktometers, B 193
Wärmeübergang, Der – in Reaktionsgefäßen mit Rührwerken, 112
Wärme- und Stoffübertragung, Die physikalischen und mathematischen Grundlagen der –, 106
Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel, Organische und anorganische –, B 122
Waschmittelchemie, Die Sulfonierungsreaktion in der –, Z 25
Wasser, Das –, B 196
Wasserstoffabspaltung, Phenolgewinnung durch –, Z 250
Wechselströmen, Der Einfluß von – verschiedener Stärke auf die Antibioticaproduktion durch Schimmelpilze in Oberflächenkulturen, Z 273
Weed Control, Principles of –, B 71
Weinsäure, Racemische aus Maleinsäure, Z 124
Welketoxinen, Neuere Erfahrungen mit –, Z 51
Wellenlängenmessung von Spektren, Eine neue Einheit für die –, B 193
Wellenlängen von Spektren in Ångström- und E-Einheiten, B 193
WETTSTEIN, A. C 13
Wirtschaft, 27, 75, 126, 174, 226, 274
Wismut; Arsen, Antimon und – (Elemente der 5. Hauptgruppe), B 71
WIZINGER, R. C 188
Wolfram und Molybdän, Höchsttemperaturbeständige Werkstoffe durch Silicieren von –, Z 296
Wolle, Jodierte –, Z 225
Wood, Chemistry of –, B 122

X

o-Xylol, Mononitrierung von –, Z 224

Z

Zahlen, Über den Umgang mit –, B 224
Zeitschriftenverzeichnis für Technik und Architektur, Mathematik, Physik und Chemie. Bestand der ETH-Bibliothek am 1.11.1951, B 72
Zellkernbestandteilen, Probleme der chemischen Erforschung von –, V 118
Zellkerns, Zur Chemie des –, V 117
Zellstoffgewinnung nach dem Magnesiumsulfit-Verfahren, Z 50
Zellstoff-; Textil-, Farbstoff- und –-industrie, Z 25, 50, 102, 172, 198, 225, 272, 297
Zirkon, Korrosionsbeständigkeit von Titan, – und rostfreiem Stahl, Z 296
– Korrosionsbeständigkeit von –, Z 73

CHIMIA

Volumen 6 Fasc. 1 1952 Pag. 1 – 28

# Rückblick

Auszug aus der Präsidialadresse von Dr. A. WILHELM

gehalten an der 71. ordentlichen Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie am 28. September 1951 in Montreux

Die Chemie blickt auf ein Jahr neuen Aufstieges zurück. In einer Periode der Aktivierung aller wirtschaftlichen Kräfte wächst die Bedeutung der Rohstoffgrundlagen, mit denen unser Land so kärglich ausgerüstet ist. Schon an unserer letzten Jahresversammlung haben wir festgestellt, daß die größten Umwälzungen auf dem chemischen Gebiet aus der sprunghaften Entwicklung in der Erdöl- und Erdgasindustrie resultieren. Amerika weist in diesem Sektor heute bereits einen Forscherstab von 10000 Leuten mit einem jährlichen Ausgabenbudget von 2 Milliarden Franken auf. In den Vereinigten Staaten liefern das Holz heute noch 5 %, der Kohlenteer 20 %, die Fermentationsprodukte 25 %, das Erdöl und die Naturgase aber nicht weniger als 50 % der Ausgangsstoffe für die Produktion von Großchemikalien.

Amerikanische Fachleute sind der Ansicht, daß wir erst am Anfang der Entwicklung stehen und daß künftighin auch für die aromatischen Chemikalien mehr und mehr Grundprodukte der Erdölverarbeitung entstammen werden. Unterstützt wird diese Meinung durch die Auffassung einzelner Wissenschaftler, wonach in fünfzig Jahren die Kunststoffe einen großen Teil der Metalle und anderer Naturstoffe, die Kunstfasern aber sozusagen alle natürlichen Fasern ersetzt haben werden.

Die Petrolcumindustrie verfügt über eine gewaltige Kapitalkraft. Ihre Forschungsinstitute sind in starkem Ausbau begriffen. Es steht ihr eine eigene, weltumfassende Verkaufs- und Propagandaorganisation zur Verfügung. Sie hat mit Hilfe der Resultate der mathematischen und physikalischen Wissenschaften neue technische Methoden großen Stils ausgearbeitet. Daraus erhellen Expansionswille und Expansionskraft dieses neuen Wirtschaftszweiges. Leider ist die Schweiz, ähnlich wie beim Eisen, bei der Kohle und bei den Koksofengasen hinsichtlich des Erdöls und der Raffineriegase standortfern gelegen, so daß ihr daraus in Zukunft ein neuer, schwer ins Gewicht fallender Nachteil erwachsen wird. Die Ausbreitung des amerikanischen Einflusses auf den chemischen Entwicklungsgebieten erfährt durch das Instrument des MARSHALL-Planes, der OEEC und der NATO eine weitere Beschleunigung. Es werden nicht nur einzelne Arbeitsverfahren lizensiert; ganze Fabrikationseinheiten mitsamt dem *know-how* der Errichtung und der Installation entstehen in außeramerikanischen Wirtschaftsgebieten. Sie werden unsere Standortsbenachteiligung in manchen neuen Industrien noch weiter verschärfen.

Als zweite strukturelle Entwicklungsveränderung, welche die Position der schweizerischen chemischen Industrie in den nächsten Jahren in einschränkendem Sinne beeinflussen wird, ist hier der Wiederaufstieg der deutschen chemischen Industrie zu erwähnen. Die Aufhebung der Fabrikationsverbote auf dem Stickstoff-, Chlor- und Aluminiumgebiet, die angekündigte Freigabe der Fabrikation des synthetischen Kautschuks und der Produkte der FISCHER-TROPSCH-Synthese bilden einen mächtigen Ansporn für die deutsche chemische Industrie. Durch den Beitritt zur Europäischen Zahlungsunion, deren raffinierter innerer Mechanismus Deutschland in besonders reichem Maße zugute gekommen ist, steigt das Exportpotential nach den europäischen Ländern. Mit großer Vitalität vollzieht sich aber auch der Wiederaufbau des deutschen Geschäftes in den überseeischen Kontinenten. Die gegenwärtige Hochkonjunktur absorbiert die deutschen Liefervolumina ohne Störung. Bei einer abwärtsgerichteten Wirtschaftskurve wird die deutsche Exportkraft stärker in Erscheinung treten, so daß in den großen Absatzgebieten für chemische Produkte eine scharfe Auseinandersetzung zwischen den großen Lieferländern ins Auge gefaßt werden muß. Symptomatisch ist, daß auch Japan als Lieferant chemischer Produkte, und zwar von Farbstoffen, in einzelnen europäischen Ländern wieder auftritt. Die eben errungene politische Unabhängigkeit dieses Landes zieht die wirtschaftliche nach sich, wodurch die Konkurrenzverhältnisse im Nahen und im Fernen Osten eine beträchtliche Verschärfung erfahren werden.

Eine Registrierung der Veränderungen auf dem chemischen Gebiete wäre unvollständig, wenn wir nicht auch auf den Ausbau der osteuropäischen chemischen Betriebe hinweisen würden. Dadurch, daß in Ostdeutschland große Chemiewerke intakt geblieben sind, vollzieht sich unter der Führung von Rußland ein Erfahrungsaustausch, der auch Polen und der Tschechoslowakei zugute kommt. Daraus resultiert eine erhebliche Stärkung der chemischen Industrie in diesem Teil von Europa und in Asien.

Es ist bei einer friedlichen Entwicklung in den kommenden Jahren deshalb damit zu rechnen, daß die chemische Industrie östlicher Provenienz auf dem Exportsektor als wichtiger Konkurrenzfaktor in Erscheinung treten wird.

Wenn wir in den übrigen europäischen Ländern nach den Entwicklungen Umschau halten, die unsere schweizerische Industrie tangieren, so dürfen wir hier die erfreuliche Feststellung machen, daß die in den letzten Jahren besonders von den politischen Parteien betriebenen Nationalisierungsmaßnahmen auf dem chemischen Sektor hier und dort eine gewisse Rückbildung erfahren.

In Frankreich ist es im Sektor der Teerfarbenindustrie gelungen, die durch den Staat sequestrierten Betriebe den privaten Eigentümern zurückzugeben. Dieser Erfolg ist auf dem Prozeßwege gegen den Staat erzielt worden. Das spricht für die Tüchtigkeit der französischen Industriellen, andererseits aber auch für die Unabhängigkeit der französischen Gerichte gegenüber dem Einfluß der politischen Kreise auf die Wirtschaftsführung.

In der englischen chemischen Industrie wird der Kampf gegen die Nationalisierungstendenzen, welche von der Arbeiterpartei verfolgt werden, zielbewußt fortgeführt. Wer Gelegenheit hatte, an der diesjährigen Jahresversammlung der «Society of Chemical Industry» in London das Referat von Prof. Dodds über den Einfluß der chemischen Industrie auf die Medizin anzuhören, vermochte sich darüber Rechenschaft abzulegen, mit welcher Sorge England heute die Folgen der planwirtschaftlichen Experimente auf die industrielle und wirtschaftliche Leistungskraft beobachtet. Der Referent behandelte den Ausbau der großtechnischen Heilmittelsynthese in den letzten Jahrzehnten. Er nannte als Etappen die Salicylsäure, das Salvarsan, die Sera, die Sulfonamide, die Antibiotika, die Hormone. Das Tempo der Ablösung einer Therapie durch die unmittelbar folgende sei sprunghaft, revolutionär. Eine Koordination durch staatliche Organe vermöge die hinreichend rasche Substitution rückständiger durch neue Heilmethoden nicht zu gewährleisten. Aus dem Geiste der Ausführungen von Prof. Dodds ging hervor, daß der wirkliche Fortschritt in der pharmazeutischen Industrie, im Inland und besonders auch auf den ausländischen Märkten nur in einer Atmosphäre freier Konkurrenz unter unabhängigen Firmen gewährleistet werden kann.

Die letzte, aber darum nicht weniger ernst zu nehmende negative Tendenz, die sich der Entwicklung unserer Industrie heute entgegenstellt, ist das Wiedererwachen protektiver Schutzzollsysteme, deren sich die führenden Industrieländer auf breitester Front bedienen. Ich möchte darauf hinweisen, daß die schweizerische chemische Industrie alle Ursache hat, gegen eine solche Entwicklung mit Empörung zu reagieren. In einer deutschen Fachzeitschrift wurde kürzlich eine Liste veröffentlicht, in welcher der Liberalisierungsgrad in unserem Industriezweig international verglichen wird. Von total 389 Chemiepositionen des deutschen Zolltarifs sind in der Schweiz 368 = 95 % aller Chemiepositionen seit jeher frei von jeglichen Einfuhrbeschränkungen. In Deutschland dagegen waren vor dem durch die Zahlungsunion befohlenen Importstopp nur 35 %, in Italien 30 %, in Frankreich 29 % und in England 20 % aller Chemiepositionen liberalisiert worden. Die Schweiz hat ihre großen chemischen Exportpositionen, in denen sie als Konkurrent auf den Weltmärkten auftritt, von allen Einfuhrschranken freigehalten. Sie fordert die Wiederherstellung einer natürlichen Arbeitsteilung auf internationalem Boden. Sie glaubt, daß der Protektionismus *à outrance* den Zusammenbruch der heutigen Bemühungen um das Zustandekommen einer besseren Harmonie unter den Nationen bedeutet.

Zum Abschluß meiner Ausführungen ist es mir ein Bedürfnis, nun auch auf eine positive Entwicklungstendenz hinzuweisen, die in der Vergangenheit und auch im Berichtsjahr die Entwicklung unseres Industriezweiges in hohem Maße begünstigt hat. Wir meinen den Erneuerungsprozeß, den der Großteil unserer Fabriken dank einer günstigen Konjunkturperiode heute erfährt. Diese Modernisierung hat dazu geführt, daß die chemische Industrie der Metall- und Maschinenindustrie, der Industrie für Apparate und Präzisionsinstrumente, dem Bau- und Konstruktionsgewerbe außerordentlich große Aufträge zuzuweisen vermochte. Parallel mit der Rationalisierung des industriellen Apparates läuft der auf weite Sicht berechnete Ausbau der schweizerischen Kraftwerke. Wir sind in unserem Lande in der glücklichen Lage, von Kollegialindustrien umgeben zu sein, welche den höchsten Stand der technischen und wirtschaftlichen Entwicklung auf der Welt erreicht haben. Ingenieure der Auftraggeber und der Lieferanten reichen sich in enger Fühlung mit den Forschungs- und Entwicklungsabteilungen in steigender Zahl die Hände, um in ununterbrochenem gegenseitigem Erfahrungsaustausch eine von Jahr zu Jahr sich verbessernde *efficiency* unserer Fabrikationsanlagen zu erwirken. Wir hätten oft gewünscht und wünschen auch heute noch, daß unsere Lieferanten den inländischen Aufträgen eine erhöhte Priorität gegenüber ausländischen Aufträgen einräumen. Denn wir betrachten den Integrationsprozeß der chemischen Industrie mit der Maschinen- und der Elektroindustrie als einen der großen Standortsvorteile, deren wir uns sonst in so geringer Zahl rühmen dürfen. Die wechselseitigen Beziehungen, die wir mit unseren Lieferanten unterhalten, ergänzt durch die konstruktive Kritik, der wir für unsere Produkte in unseren eigenen verwöhnten Abnehmerkreisen begegnen, sind ein Hauptaktivum im zukünftigen Kampf auf internationalem Boden. Wir möchten die Gelegenheit benützen, von der Plattform der chemischen Industrie aus an alle übrigen Industrien der Schweiz den Dank abzustatten für das gegenseitige Verständnis und den gesunden Optimismus, welche unser innerschweizerisches Wirtschaftsleben in den letzten Jahrzehnten so stark befruchtet und in seiner Widerstandskraft sichtbar gefestigt haben.

# Über den Zusammenbruch der Oxydfilme auf Metalloberflächen in sauren Dämpfen und den Mechanismus der atmosphärischen Korrosion

Von W. FEITKNECHT*

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

## 1. Einleitung

Es ist heute allgemein anerkannt, daß sich die meisten Metalle an der Luft mit einem sehr dünnen Oxydfilm überziehen, der vor einem weiteren Angriff durch molekularen Sauerstoff schützt. VERNON[1] und Mitarbeiter haben in umfangreichen Arbeiten gezeigt, daß die atmosphärische Korrosion dieser Metalle darauf zurückzuführen ist, daß dieser Oxydfilm unter dem Einfluß von Verunreinigungen in der Luft, vor allem von $SO_2$, zusammenbricht.

Bei der Untersuchung der Korrosion von Eisen, Nikkel, Kupfer und Zink in synthetischer Atmosphäre, mit bekannten Mengen von $SO_2$ und Wasserdampf, stellte er die folgenden bemerkenswerten Tatsachen fest.

1. Der Angriff erfolgt nur rasch, wenn eine kritische Feuchtigkeit von etwa 70 % überschritten wird.
2. Unter gleichen Bedingungen ist der Angriff bei den verschiedenen Metallen sehr verschieden; beim Eisen ist er viel größer als bei den übrigen erwähnten Metallen. Die Korrosionsprodukte, welche sich beim Kupfer bilden, schützen das Metall.
3. Beim Eisen ist das Korrosionsprodukt Hydroxyd, bei den andern Metallen normales oder basisches Sulfat oder Gemische von beiden oder ein Gemisch von Sulfat und Schwefelsäure.

Von anderen Arbeiten, welche sich mit atmosphärischer Korrosion befassen, seien nur diejenigen von ANDERSON und FULLER[2] und von MORRAL[3] erwähnt. Mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen konnten diese Autoren das in einer gewöhnlichen Atmosphäre auf Zink gebildete Korrosionsprodukt als ein basisches Carbonat identifizieren. In einer Atmosphäre, welche $SO_2$ enthält, kann sich basisches Sulfat bilden, wie wir bei «weißem Rost», der sich an galvanisierten Drähten in Bern gebildet hatte, nachweisen konnten.

VERNON hat die theoretischen Aspekte seiner umfangreichen Beobachtungen besprochen und schon die besondere Aufmerksamkeit auf die Bedeutung der festen Korrosionsprodukte gelenkt. Die Frage der kritischen Feuchtigkeit ist theoretisch auch von PATTERSON und HEBBS[4] behandelt worden. Es scheint jedoch, daß bis heute noch keine allgemeine Theorie des Zusammenbruchs der primären Oxydfilme und der Korrosion von Metallen in Säuredämpfen entwickelt worden ist.

Wir begannen unsere Arbeit auf diesem Gebiete vor mehreren Jahren mit der Absicht, die Erscheinungen der atmosphärischen Korrosion und die Eigenschaften der Korrosionsprodukte miteinander in Beziehung zu bringen und auf diese Weise allgemeinere Gesichtspunkte über das verschiedene Verhalten der Metalle in säuredampfhaltiger Luft zu gewinnen.

Wesentlich für ein theoretisches Verständnis der Erscheinungen der Korrosion von Metallen in einem Säuredampf ist die Kenntnis der chemischen und thermochemischen Eigenschaften der Korrosionsprodukte. Es sind, wie schon erwähnt, Oxyde, Hydroxyde, basische und normale Salze; die basischen Salze scheinen eine besonders große Bedeutung zu haben.

Diese Verbindungen und insbesondere die basischen Chloride werden seit einer Reihe von Jahren am Institut für anorganische Chemie der Universität Bern studiert[5]. Der Einfluß dieser festen Produkte auf die *Korrosion in wässerigen Lösungen* wurde kürzlich am Beispiel des Zinks untersucht und die allgemeinen chemischen und thermochemischen Grundsätze erörtert, die für den Ablauf des Angriffs maßgebend sind[6]. Neuerdings wurde gezeigt, daß analoge Grundsätze für die Korrosion von Cadmium gelten[7].

Zur Festlegung ähnlicher Grundsätze für die *Korrosion von Metallen in Säuredämpfen* begannen wir mit der Untersuchung des Angriffs von Zink, Cadmium, Nickel, Eisen und Kupfer durch Chlorwasserstoff. Wir wählten salzsaure Dämpfe, da die basischen Chloride dieser Metalle besser bekannt sind als die basischen Sulfate und weil das Verhalten von Salzsäure etwas einfacher ist als das des praktisch wichtigeren $SO_2$. Unsere Versuche wurden hauptsächlich von theoretischen Gesichtspunkten aus unternommen, die Resultate dürften auch einen direkten praktischen Wert haben, da in Laboratorien und Fabriken, wo sich Salzsäuredämpfe bilden, stets starke Korrosionserscheinungen auftreten. Die Einzelergebnisse unserer Untersuchungen sind, soweit sie abgeschlossen sind, mitgeteilt worden[8–11], im folgenden sollen die wesentlichsten daraus gewonnenen Folgerungen zusammengefaßt werden.

## 2. Die Methoden

Da es unser Ziel war, umfangreicheres Material (mehr orientierender Art) zu sammeln, bedienten wir uns recht

* Nach einem Vortrag, gehalten an der «International Conference on Surface Reactions» in Pittsburgh 1948; einige inzwischen gesammelten Erfahrungen sind mit verwertet worden.

[1] Als zusammenfassende Arbeit vgl. W. H. C. VERNON, Chem. & Ind. *47*, 314 (1943).

[2] E. A. ANDERSON und M. L. FULLER, Metals&Alloys *10*, 282 (1939).

[3] F. R. MORRAL, Trans. Electrochem. Soc. *77*, 279 (1940). [(1931).

[4] W. S. PATTERSON und L. HEBBS, Trans. Faraday Soc. *27*, 277

[5] Vgl. die Publikationen von W. FEITKNECHT und Mitarbeitern in den Helv. Chim. Acta von 1933 an. [192 (1947).

[6] F. AEBI, Diss. Bern 1947; W. FEITKNECHT, Métaux & Corr. *22*,

[7] E. WYLER, Diss. Bern 1949; W. FEITKNECHT und E. WYLER, Helv. Chim. Acta *34*, 2269 (1951).

[8] K. BÜRGI, Diss. Bern 1939.

[9] H. ZIEGLER, Diss. Bern 1946.

[10] W. FEITKNECHT, Helv. Chim. Acta *29*, 1801 (1946).

[11] K. LEU, Diss. Bern 1949.

einfacher Methoden. Proben von passender Form und Größe und auf verschiedene Weisen behandelt (mechanisch oder elektrolytisch poliert oder geätzt) wurden in einer Atmosphäre mit einem bekannten Gehalt an HCl, meistens mit Wasserdampf gesättigt, aufgehängt.

In den meisten Fällen wurde Salzsäure von bekanntem Dampfdruck in ein großes Reagensglas von 2 cm Durchmesser gegeben und die Probe in einem bestimmten Abstand über der Oberfläche der Säure aufgehängt. Der Dampf der Säure diffundiert bei dieser Versuchsanordnung von unten zur Metallprobe, und da der Diffusionskoeffizient der Salzsäure bekannt ist, kann die maximale Menge, welche hinaufdiffundieren kann, berechnet werden. Der Angriff erfolgt bei dieser Anordnung hauptsächlich unten an der Probe.

Die Korrosionsprodukte wurden röntgenographisch identifiziert. Die morphologischen Veränderungen der Oberfläche während des Angriffs wurden mit dem Mikroskop und bei den spätern Versuchen[11] vor allem mit dem Elektronenmikroskop verfolgt. Die Geschwindigkeit des Angriffs wurde durch Wägen der Proben in bestimmten Zeitabständen ermittelt. In Fällen, wo eine bestimmte Verbindung bekannter Zusammensetzung gebildet wird, kann die ungefähre Menge des umgesetzten Metalls aus der Gewichtszunahme berechnet werden. Im Falle, daß mehrere Verbindungen entstehen und zur Erreichung genauerer Umsetzungsdaten wurde das Korrosionsprodukt am Ende des Versuchs aufgelöst, analysiert und die Gewichtsabnahme der Metallprobe bestimmt.

### 3. Form, Verteilung und chemische Natur der Korrosionsprodukte

Zusammenfassend ergibt sich, daß drei Angriffsarten unterschieden werden können.

*a)* Der Film bricht an isolierten Punkten zusammen, und dort beginnt die Korrosion, während die Gebiete dazwischen vorerst unangegriffen bleiben. Mit der Zeit wachsen die zuerst gebildeten Zentren und es entstehen neue, so daß zum Schluß die ganze Oberfläche mit Korrosionsprodukt bedeckt ist.

Diese Korrosionsart ist von VERNON[12] für das *Rosten von Eisen* in $SO_2$-haltiger Luft beschrieben worden. Die Erscheinungen sind in HCl-Dämpfen bei niedrigen Drukken ganz ähnlich[9]. Der Rost besteht aus Eisen(III)-hydroxyd, und zwar läßt sich stabiles $\alpha$FeOOH bei langsamer, metastabiles $\gamma$FeOOH bei rascherer Bildung nachweisen. (Über die bei höhern HCl-Drucken gebildeten Produkte vgl. Tab. 1.)

*Nickel* zeigt die gleiche Angriffsart. Bei niedrigen HCl-Drucken (ca. 0,02 bis 0,002 mm) bilden sich über den angegriffenen Stellen kleine Tropfen von Nickelchloridlösung. Nach einiger Zeit scheidet sich darin basisches Nickelchlorid III ($NiCl_2 \cdot 2Ni[OH]_2 \cdot 3H_2O$) aus, und schließlich entstehen trockene Pusteln dieser Verbindung[10]. Werden die Proben zuerst erhitzt, so daß sich ein etwas dickerer Oxydfilm bildet, dann erfolgt der Angriff nur an ganz wenigen Stellen, der Oxydfilm wird unverändert vom Metall abgehoben und das Korrosionsprodukt bildet sich darunter.

Bei höheren HCl-Drucken bilden sich die in Tab. 1 erwähnten Produkte.

*Tab. 1. Chemische Natur der Korrosionsprodukte in HCl-Dampf*

| Metall | Korrosionsprodukte | | |
|---|---|---|---|
| | HCl-Druck niedrig | HCl-Druck mittel | HCl-Druck hoch |
| Zn | $ZnCl_2, 4Zn(OH)_2, H_2O$ (bis 0,016 mm) | Lösung von $ZnCl_2$ (von 0,4 mm an) | Lösung von $ZnCl_2$ und HCl |
| Cd | CdClOH (bis 0,012 mm) | $CdCl_2, 2H_2O$ fest wenig Lösung | $CdCl_2, 2H_2O$; Lösung, HCl |
| Ni | $NiCl_2, 2Ni(OH)_2, 3H_2O$ (bis 0,016 mm) | $NiCl_2, 6H_2O$ (von 0,4 mm an) | $NiCl_2, 4H_2O$; HCl (von 2 mm an) |
| Fe | FeOOH | $FeCl_2, 6H_2O$ | Lösung von $FeCl_3$; HCl |
| Cu | $Cu_2O$; CuCl $CuCl_2, 3Cu(OH)_2$; (CuO) | $CuCl_2, 2H_2O$ | $CuCl_2, 2H_2O$; Lösung, HCl |

*b)* Die zweite Angriffsart wurde bei Zink und Cadmium beobachtet. In diesem Falle überzieht sich das Metall zuerst mit einer glatten durchsichtigen Schicht, die unter geeigneten Bedingungen Interferenzfarben bis zu vierter Ordnung zeigt. Bei fortschreitendem Angriff wird die Schicht matt und grau und in einer untern Zone wachsen aus dieser grauen Schicht dichtgedrängt weiße Höcker aus; die weitere Umsetzung erfolgt fast nurmehr unten an der Probe.

Die Natur der Korrosionsprodukte ist aus Tab. 1 ersichtlich.

*c)* Kupfer zeigt eine dritte Angriffsart. Zuerst entsteht ein glatter glänzender Film von Kupfer(I)-oxyd. Unter geeigneten Bedingungen treten Interferenzfarben bis zur vierten Ordnung auf. Nach einiger Zeit wird die Oberfläche rauh, indem sich über dem Oxyd eine Schicht von Kupfer(I)-chlorid bildet. Die darunter befindliche Kupfer(I)-oxydschicht nimmt weiter an Dicke zu, und die Proben erhalten die für diese Verbindung typische rote Farbe. Später wird die Oberfläche der Proben dunkler und kann fast schwarz werden. Schließlich bildet sich auch basisches Chlorid; es erscheint in zwei verschiedenen Ausbildungsformen. Meistens bildet es sich an isolierten Punkten, vor allem unten und an den Rändern der Proben. Nebstdem entsteht es auch als dünne Schicht auf Flächen zwischen den Angriffszentren.

Es wird häufig angegeben, daß das bei der Korrosion gebildete basische Kupferchlorid identisch mit dem natürlichen Atacamit ist. Wir fanden kürzlich, daß basisches Kupferchlorid in vier polymorphen Formen auftritt[13]. Das bei unseren Korrosionsversuchen gebildete basische Kupferchlorid ist nicht identisch mit Atacamit,

[12] W. H. G. VERNON, Trans. Faraday Soc. *31*, 1678 (1935).

[13] W. FEITKNECHT und K. MAGET, Helv. Chim. Acta *32*, 1639 (1949).

sondern mit dem von uns als die γ-Modifikation bezeichnete und dürfte dem Paratacamit[14] entsprechen.

Bei höheren HCl-Drucken bildet sich normales Chlorid (s. Tab. 1).

In einigen wenigen Versuchen mit Zink und Eisen wurde die Frage des Einflusses der Feuchtigkeit geprüft. Wir fanden, daß beim Zink sogar bei einem Dampfdruck des Wassers von nur 0,4 mm, d. h. ungefähr 2,5 % Feuchtigkeit, ein beträchtlicher Angriff stattfindet und daß das Korrosionsprodukt nach einiger Zeit feucht wird. Nur bei Anwendung von sehr trockenem HCl-Dampf wird das Zink nicht angegriffen.

Eisen wird in einer Atmosphäre mit 10 und 20 % Feuchtigkeit stark angegriffen, wobei sich eine Lösung von $FeCl_3$ bildet, die sich über die ganze Probe ausbreitet.

Die Tatsache, daß die kritische Feuchtigkeit bei Zink und Eisen in einer HCl-haltigen Atmosphäre so niedrig ist, steht im Zusammenhang mit der Hygroskopizität der Chloride dieser Metalle.

### 4. Die Geschwindigkeit des Angriffs

Die Angriffsgeschwindigkeit haben wir hauptsächlich bei niedrigen HCl-Drucken studiert. Bei der in 2 angegebenen Versuchsmethode zeigen Zn, Cd, Ni und Fe eine mit der Zeit fast linear erfolgende Gewichtszunahme. Drei typische vergleichbare Kurven sind in Abb. 1 wiedergegeben. Beim Eisen ist die Gewichtszunahme fast zehnmal so rasch wie beim Zink. In allen Fällen ist die Gewichtszunahme ungefähr proportional dem Dampfdruck.

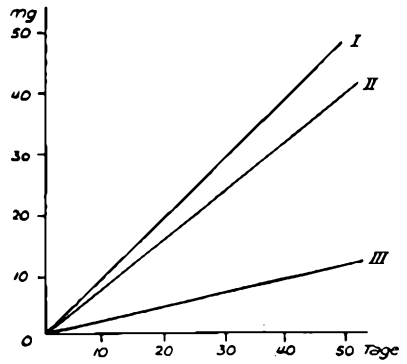



*Abb. 1.* Gewichtszunahme von Zn (I), Ni (II) und Cd (III) in HCl von 0,016 mm

Aus der Gewichtszunahme und der Formel des gebildeten basischen Salzes läßt sich bei Zn, Cd und Ni die in einer bestimmten Zeit zerstörte Menge Metall abschätzen. Andererseits läßt sich für die in 2 angegebene Methode berechnen, wie viel HCl durch Diffusion an die Metallprobe gelangt, unter der Voraussetzung, daß der HCl-Druck an dieser praktisch Null ist, d. h. daß sämtliche an die Probe gelangenden HCl-Molekeln absorbiert und zur Umsetzung des Metalls zu basischem Salz verbraucht werden. Aus dem Vergleich der so erhaltenen Daten ergibt sich, daß bei den oben erwähnten Metallen jede an die Oberfläche der Probe gelangende HCl-Molekel gerade soviel Metall zerstört, wie zur Bildung eines Formelgewichtes von basischem Salz benötigt wird, wenn man die Formel $Me_n(OH)_mCl$ schreibt. Da die Formeln der Hydroxysalze der drei erwähnten Metalle $Zn_{2,5}(OH)_4Cl$, $Ni_{1,5}(OH)_2Cl$ und CdOHCl lauten, ist das atomare Verhältnis der zerstörten Metallmengen Zn : Ni : Cd = 2,5 : 1,5 : 1. Die stark verschiedene Gewichtszunahme ist also auf die verschiedene Zusammensetzung der Hydroxysalze zurückzuführen.

Beim Zink ist kürzlich die Angriffsgeschwindigkeit in umfangreichen Versuchen in der Weise weiter untersucht worden, daß die festen Überzüge abgelöst, die Gewichtsabnahme der Proben bestimmt und die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte analytisch ermittelt wurden[15]. Es ergab sich, daß die aus den orientierenden Versuchen gezogenen Schlußfolgerungen innerhalb eines recht großen Druckgebietes der HCl (0,0013 bis 0,08 mm bei unserer Versuchsanordnung) durchaus richtig sind. Der Chlorgehalt der Korrosionsprodukte entspricht tatsächlich der Menge, wie sie unter der oben angegebenen Voraussetzung aus der Diffusionsgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs berechnet werden kann. Das Verhältnis Cl : Zn ist von einem Druck von 0,003 mm an tatsächlich rund 1 : 2,5. Bei kleineren Drucken sind besonders in den ersten Stadien die Korrosionsprodukte chloridärmer; es wird also durch 1 HCl mehr Zink zerstört.

Da beim Eisen kein basisches Chlorid gebildet wird, vernichtet der die Probe erreichende Chlorwasserstoff viel mehr von diesem Metall, d. h. fast 10mal soviel wie bei Zn.

Kupfer nimmt eine Stellung zwischen Eisen und den ersten drei Metallen ein, indem es Oxyd, basisches Chlorid und CuCl bildet. Da das Verhältnis der verschiedenen Produkte sich mit dem HCl-Druck und mit der Zeit ändert, ist die durch eine das Metall erreichende HCl-Molekel zerstörte Kupfermenge von den Versuchsbedingungen und der Versuchsdauer abhängig. Pro HCl werden 1,5–4 Cu zerstört.

### 5. Die ersten Stadien des Zusammenbruchs des Oxydfilms bei Zink und Kupfer

Die ersten Stadien des Zusammenbruchs des primären Oxydfilms bei Zink und Kupfer wurden elektronenmikroskopisch untersucht[11].

Zu diesem Zweck wurden zunächst von der Oberfläche der Metallproben nach geeigneter Vorbehandlung nach dem Polystyrol-Quarz-Abdruckverfahren[16,17] elektronenmikroskopische Aufnahmen hergestellt. Dann wurden die Proben eine bestimmte Zeit im HCl-Dampf belassen und die Änderungen der Oberfläche unter Verwendung der gleichen Technik verfolgt.

[14] C. Frondel, Min. Mag. *29*, 34-45 (1950).

[15] Unveröffentlichte Versuche von H. Kleiner.

[16] R. D. Heidenreich und V. G. Peck, J. Appl. Physics *14*, 23 (1943).

[17] W. Feitknecht und K. Huber, Metallurgia Ital. 2, 53 (1950).

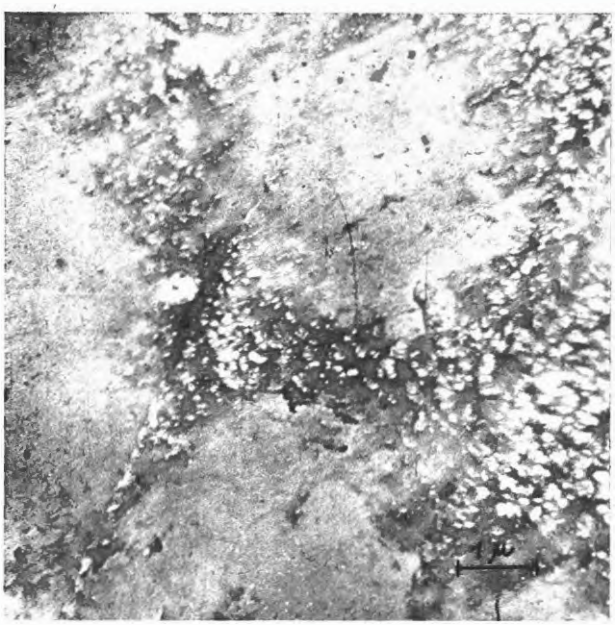


*Abb. 2.* Elektrolytisch poliertes Zn, Beginn des Angriffs

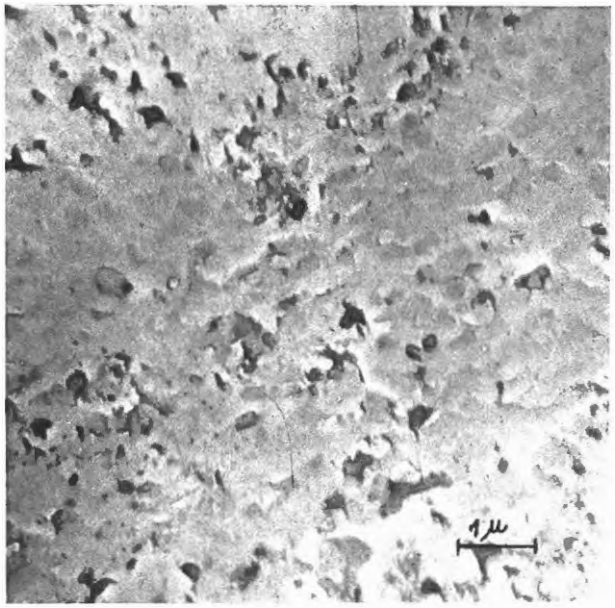


*Abb. 4.* Film von basischem Zn-Chlorid, Interferenzfarben

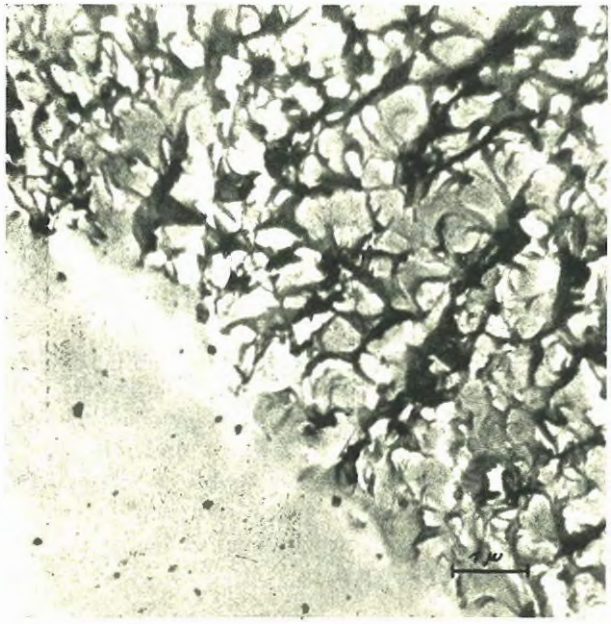


*Abb. 3.* Geätztes Zn (rekristallisiert), Beginn des Angriffs

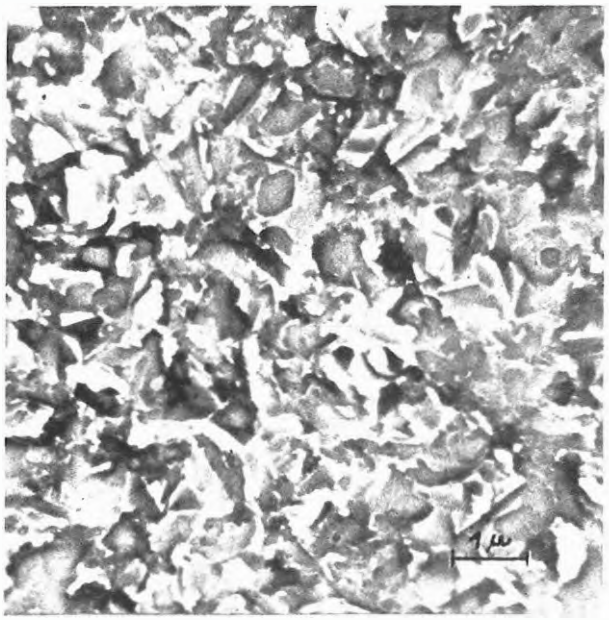


*Abb. 5.* Rauher Film von basischem Zn-Chlorid

*a)* Die *Versuche mit Zink* wurden zum Teil mit Proben durchgeführt, die elektrolytisch in Natronlauge poliert worden waren. Man erhält dabei eine Oberfläche, die ganz schwach aufgerauht ist[17,18] (vgl. Abb. 2, rauhe Stellen). Nebstdem wurden rekristallisierte und schwach geätzte Bleche verwendet. Bei diesen zeigte jeder Kristallit eine charakteristische unregelmäßige Ätzstruktur[17] (vgl. Abb. 3, obere Hälfte).

Bei unserer Versuchsanordnung, bei der die HCl-Dämpfe von unten nach oben über die Proben diffundierten, gelang es, elektronenmikroskopische Bilder aus der Grenzzone zwischen angegriffenem und unangegriffenem Metall zu machen. Aus den Bildern 2 und 3 ist ersichtlich, wie sich von unten her mit mehr oder weniger regelmäßiger Grenze ein glatter Film über die rauhe Metalloberfläche schiebt, zuerst die Vertiefungen ausfüllt, um nachher auch die Spitzen zuzudecken.

Der Film besteht aus sehr fein dispersem Hydroxychlorid, beim weitern Einwirken der HCl wird er dicker, bleibt aber zunächst während des Stadiums der Interferenzfarben weitgehend glatt (Abb. 4). Später findet eine Umkristallisation des Hydroxychlorids statt; elektronenmikroskopisch werden an der Oberfläche unregelmäßige Kristallplättchen sichtbar (Abb. 5).

[18] K. Huber, Chimia 4, 54 (1950).

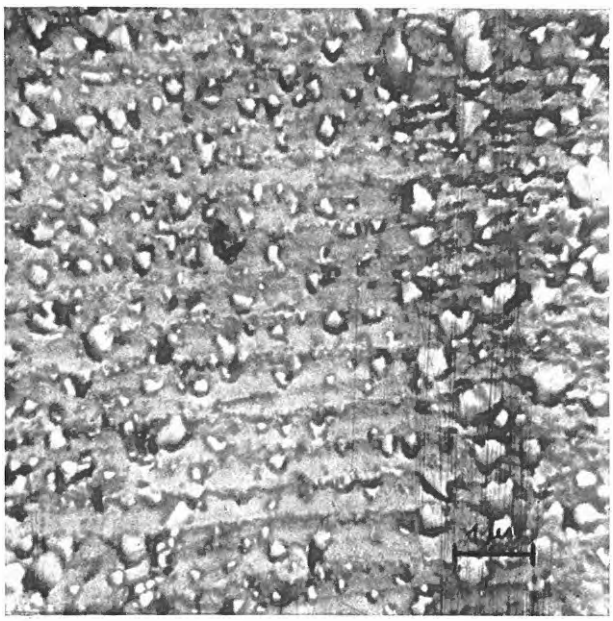


*Abb. 6.* $Cu_2O$-Schicht mit schwacher Ätzstruktur des darunterliegenden Cu, kleine unregelmäßige Kristalle von CuCl ($p$HCl = 0,016 mm/2 h)

bilden sich auf der $Cu_2O$-Schicht *Kristalle von CuCl*. Die Bildung von CuCl ist rascher bei einem höheren HCl-Druck und beginnt meistens, bevor der Oxydfilm glatt geworden ist (Abb. 6). Die Geschwindigkeit der Bildung von CuCl hängt auch von der Orientierung der Kristallite ab, was schon mit dem Lichtmikroskop beobachtet werden kann. Nach einer bestimmten Einwirkungszeit ist bei ein und derselben Probe die Oberfläche von einigen Kristalliten ganz mit CuCl bedeckt, während andere mehr oder weniger frei davon sind. Abb. 7 zeigt einen Kristalliten, auf dem die CuCl-Bildung besonders langsam erfolgte und zu regelmäßigen Kristallen führte.

Im allgemeinen wurde die $Cu_2O$-Schicht bei niedrigem HCl-Druck dicker, und es konnten unter diesen Bedingungen Schichten von einigen 1000 Å Dicke erhalten werden, bevor sich CuCl zu bilden begann. Die röntgenographische Untersuchung abgekratzter Schichten ergab, daß sie aus sehr kleinen Kriställchen von nur wenigen 100 Å Durchmesser bestanden.

Die Größe der CuCl-Kristalle in den schließlich entstehenden zusammenhängenden Schichten variiert mit dem HCl-Druck. Abbildungen 8 und 9 geben Bilder von Oberflächen von Schichten, die bei kleinem bzw. größerem HCl-Druck erhalten wurden.

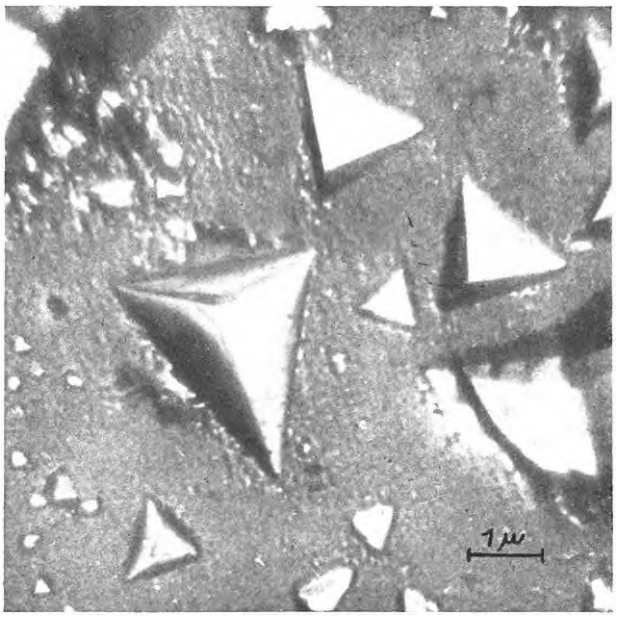


*Abb. 7.* Glatte Schicht von $Cu_2O$, regelmäßige Kristalle von CuCl ($p$HCl = 0,016 mm/96 h)

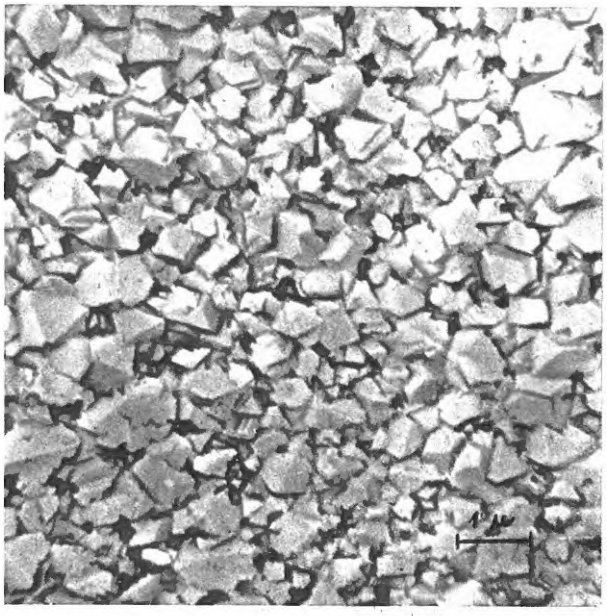


*Abb. 8.* Oberfläche einer CuCl-Schicht, kleiner HCl-Druck

*b)* Beim *Kupfer* wurden die elektronenmikroskopischen Untersuchungen mit rekristallisierten und schwach geätzten Blechen ausgeführt. Die relativ großen Kristallite zeigten meistens eine lineare, seltener eine körnige Oberflächenstruktur[10,17,11].

Es wurde schon erwähnt, daß sich die Proben in feuchtem HCl-Dampf zunächst mit einer allmählich dicker werdenden *Schicht von $Cu_2O$* überziehen. Dabei wird die Oberflächenstruktur undeutlicher, und unter günstigen Bedingungen wird die Schicht glatt. Nach einiger Zeit

Es wurde schon erwähnt, daß die Oberfläche bei längerem Angriff durch HCl dunkel wird, und besonders wenn die Proben aus dem Gefäß mit dem HCl-Dampf genommen werden, kann sie sich stellenweise mit einem dünnen schwarzen Film überziehen. Dies ist der Bildung einer äußerst dünnen *CuO-Schicht* zugeschrieben worden, die die Oberfläche der CuCl-Kristalle überzieht. Diese

[10] L. Wegmann und H. Studer, Chimia *4*, 26 (1950).

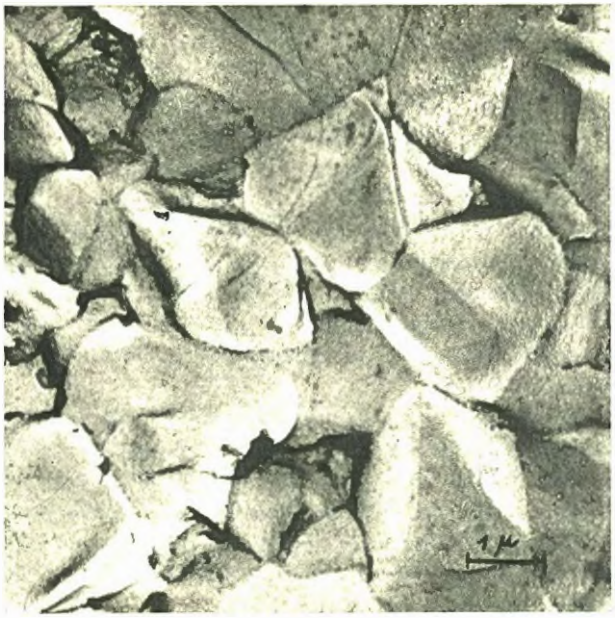



*Abb. 9.* Oberfläche einer CuCl-Schicht, größerer HCl-Druck mit dünnem CuO-Film überzogen

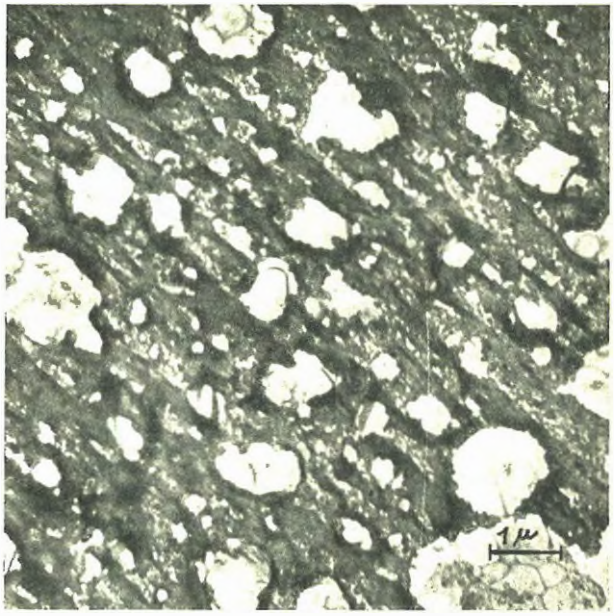



*Abb. 11.* Thermisch gebildete $Cu_2O$-Schicht: durch kurzen Aufenthalt in HCl-Dampf (0,016 mm/1 h) haben sich darauf unregelmäßige CuCl-Kristalle gebildet

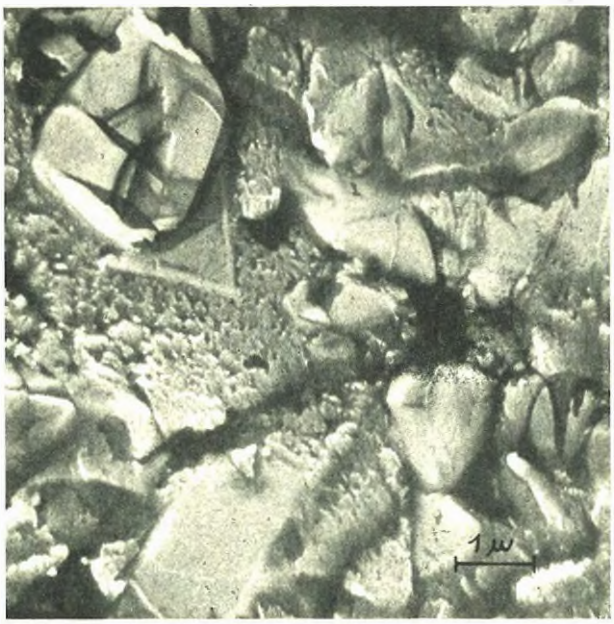



*Abb. 10.* Umwandlung von CuCl-Kristallen in basisches Chlorid

erscheinen dann ganz wenig rauh, da der CuO-Film eine feinkörnige Struktur besitzt (Abb. 9).

Das in den späteren Studien auftretende *basische Chlorid* kann sich nach zwei verschiedenen Mechanismen bilden. Einerseits kann es durch Oxydation und Hydrolyse der CuCl-Kristalle entstehen und bildet dann die früher erwähnten ausgedehnten grünlichen Flächen. Die Umwandlung der CuCl-Kristalle kann auch elektronenmikroskopisch leicht erkannt werden (Abb. 10).

Die größeren *Auswüchse von basischem Chlorid* bilden sich nach einem ganz andern Mechanismus. Unter jedem Auswuchs ist im Metall ein Loch, das teilweise mit CuCl ausgefüllt ist. Aus dem Aussehen und der Verteilung der Auswüchse ist zu schließen, daß sie nur an Stellen entstehen, wo sich kleine Tropfen von Feuchtigkeit kondensierten.

Eine Bestätigung dieser Auffassung ergibt sich aus folgendem Versuch. Auf eine Probe, die durch Einwirkung von HCl-Dampf mit einer Schicht von $Cu_2O$ und CuCl bedeckt war, wurde ein Wassertropfen gegeben und die Probe wieder in das Gefäß mit HCl gehängt. Nach einem Tag war der Tropfen verschwunden, und an der Stelle, wo er sich befunden hatte, war ein grüner Auswuchs entstanden.

Kurze Zeit an der Luft erhitztes Kupfer, das mit einer etwas dickeren Oxydschicht bedeckt ist, verhielt sich in einer HCl-haltigen Atmosphäre anders. Die Oxydschicht scheint nicht dicker zu werden; es bilden sich vielmehr darauf sehr schnell CuCl-Kristalle, und sie wachsen rascher als auf nichterhitztem Kupfer (Abb. 11).

## 6. Der Mechanismus des Zusammenbruchs der Oxydfilme

### *a) Allgemeine Theorie*

Die mitgeteilten Tatsachen führen zum Schluß, daß die Korrosion von Metallen in feuchten Säuredämpfen *elektrochemischen* Prozessen zuzuschreiben ist. Aus der kritischen Feuchtigkeit und deren Zusammenhang mit der Löslichkeit der sich bildenden Salze muß man annehmen, daß eine dünne Feuchtigkeitsschicht nötig ist, damit ein Angriff stattfinden kann. Die in dieser Schicht aufgelöste Säure kann den primären Oxydfilm auflösen oder durch Spalten oder schwache Stellen durchdringen und die Metalloberfläche erreichen. An solchen *anodischen Punkten* können Ionen in die Feuchtigkeitsschicht

übertreten. Die mit dem Oxydfilm bedeckten Stellen werden zu *Kathoden;* hier werden die durch die Kationenbildung freigewordenen Elektronen vom Sauerstoff aufgenommen, und es bilden sich mit den Wasserstoffionen der Feuchtigkeitsschicht Hydroxylionen. Diese Vorgänge sind in Abb. 12 schematisch dargestellt. Die weitere Veränderung der Oxydschicht hängt von den chemischen Eigenschaften des Oxyds des betreffenden Metalls ab. Die sekundären Korrosionsprodukte, die sich bilden können, sind gegeben durch die Ausfällungsprozesse, die sich zwischen den kathodisch gebildeten Metallionen, den anodisch gebildeten Hydroxylionen und den aus der Atmosphäre in die Feuchtigkeitsschicht gelangenden Chlorionen abspielen können.

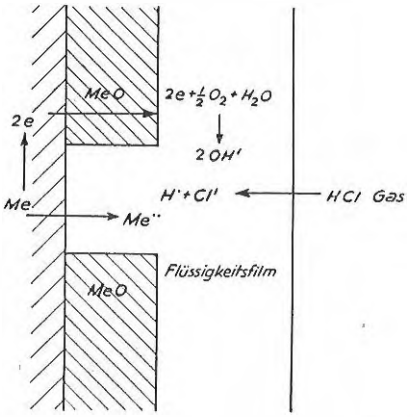



*Abb. 12.* Schematische Darstellung des ersten Angriffsstadiums

*b) Die Chemie der festen Korrosionsprodukte*

Die wichtigsten chemischen Eigenschaften der Korrosionsprodukte, die berücksichtigt werden müssen, sind deren Zusammensetzung und Beständigkeit in wässerigem Milieu, welch letztere am einfachsten durch das Löslichkeitsprodukt charakterisiert werden kann.

Die *Chemie der Oxyde der verwendeten Metalle* ist gut bekannt. Die Löslichkeitsprodukte können Tabellen entnommen oder aus der freien Energie berechnet werden. Die für die weitere Diskussion benötigen Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt; in Kolonne 2 sind die Löslichkeitsprodukte aufgeführt.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit der Oxyde und Hydroxychloride vom *p*H kann aus dem Löslichkeitsprodukt berechnet werden; sie ist in den Abbildungen 13 und 14 graphisch wiedergegeben.

*Hydroxyd* wurde nur beim Eisen erhalten, in allen andern Fällen sind neben Oxyd nur die Hydroxychloride und eventuell Chloride zu berücksichtigen. Das Löslichkeitsprodukt von Eisenhydroxyd hängt von dessen Form ab; der in Tab. 2 angegebene Wert ist einigermaßen willkürlich.

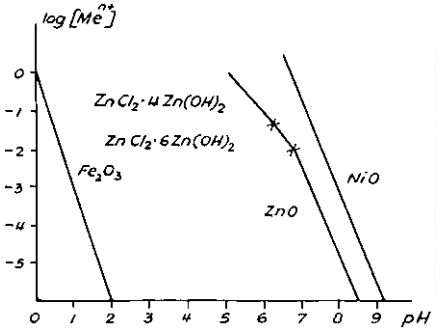



*Abb. 13.* Abhängigkeit der Löslichkeit von $Fe_2O_3$, NiO, ZnO und der basischen Zinkchloride vom *p*H

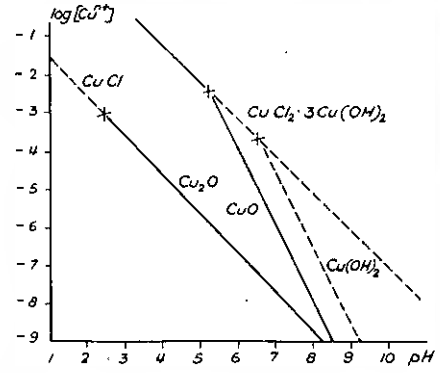



*Abb. 14.* Abhängigkeit der Löslichkeit basischer Kupferverbindungen vom *p*H

*Tab. 2. Gleichgewichtsdaten der Korrosionsprodukte in HCl-Dampf*

| Verbindung | Löslichkeitsprodukt ($K_L$) | | Untere Beständigkeitsgrenze molare Konzentration | Literatur |
|---|---|---|---|---|
| $Fe_2O_3$ | $[Fe^{'''}][OH']^3$ | $= 10^{-42}$ | – | 20 |
| FeOOH | $[Fe^{'''}][OH']^3$ | $= 10^{-30}$ | – | 21 |
| NiO | $[Ni^{''}][OH']^2$ | $= 10^{-16}$ | – | 22 |
| $NiCl_2 \cdot 2Ni[OH]_2 \cdot 3H_2O$ | – | – | $\sim 2{,}0$ | 23 |
| ZnO | $[Zn^{''}][OH']^2$ | $= 2{,}7 \cdot 10^{-17}$ | – | 24 |
| $ZnCl_2 \cdot 6Zn[OH]_2$ | $[Zn^{''}][OH']^{1{,}71}[Cl']^{0{,}29}$ | $= 1{,}2 \cdot 10^{-16}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ | 24 |
| $ZnCl_2 \cdot 4Zn[OH]_2$ | $[Zn^{''}][OH']^{1{,}6}[Cl']^{0{,}4}$ | $= \sim 6 \cdot 10^{-15}$ | $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ | 24 |
| CuCl | $[Cu^{'}][Cl']$ | $= 5{,}4 \cdot 10^{-7}$ | $10^{-3}$ | 10 |
| $Cu_2O$ | $[Cu^{'}][OH']$ | $= 1{,}5 \cdot 10^{-15}$ | – | 25 |
| CuO | $[Cu^{''}][OH']^2$ | $= 1{,}0 \cdot 10^{-20}$ | – | 25 |
| $Cu[OH]_2$ | $[Cu^{''}][OH']^2$ | $= 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ | – | 25 |
| $CuCl_2 \cdot 3Cu[OH]_2$ | $[Cu^{''}][OH']^{1{,}5}[Cl']^{0{,}5}$ | $= 1{,}5 \cdot 10^{-17}$ | $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ | 13,26 |

[20] M. POURBAIX, *Thermodynamique des solutions aqueuses diluées*, Delft 1945.
[21] W. LATIMER, *The Oxydation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, New York 1938 ($\Delta F = -50{,}4$ kcal).
[22] Aus der Bildungsarbeit berechnet, $K_L$ von $Ni(OH)_2$ beträgt $6 \cdot 2\ 10^{-16}$ (R. NÄSÄNEN, Ann. Acad. Sci. Fenn. A *49*, Nr. 2 (1942).
[23] W. FEITKNECHT und A. COLLET, Helv. Chim. Acta *22*, 1428 (1939).
[24] W. FEITKNECHT und E. HÄBERLI, Helv. Chim. Acta *33*, 922 (1950).
[25] W. FEITKNECHT, Helv. Chim. Acta *27*, 771 (1944).
[26] R. NÄSÄNEN, Ann. Acad. Sci. Fenn. A *49*, Nr. 7 (1942).

Die *Chemie der basischen Salze* ist erst kürzlich sorgfältiger untersucht worden, und für einige von ihnen sind jetzt zuverlässige Löslichkeitsprodukte bekannt. Aus diesen kann die Konzentration des Metallsalzes, bei welcher das basische Salz in Gleichgewicht ist mit einer andern Phase, nämlich Oxyd, Hydroxyd oder einem höher basischen Salz, berechnet werden. Die in diesem Zusammenhang interessierenden Daten stehen in Kolonne 4 der Tab. 2.

In verdünnten *$FeCl_3$-Lösungen* bilden sich keine basischen Salze. Die basischen Chloride von zweiwertigem Eisen werden sehr leicht oxydiert, und es wird schließlich FeOOH gebildet. Dabei entsteht intermediär eine dunkelgrüne Verbindung, der man die Formel $4Fe(OH)_2 \cdot 1FeOCl$ geben kann[27]. Unter gewissen Bedingungen bildet sich diese Verbindung auf korrodierendem Eisen. Bei unseren Versuchen entstand sie bei etwas höheren HCl-Drucken, wurde aber weiter zu $Fe_3O_4$ oder FeOOH oxydiert. Im folgenden brauchen die basischen Chloride von Eisen nicht weiter berücksichtig zu werden.

Die Chemie der basischen Chloride von *Nickel* ist ziemlich kompliziert, sind doch fünf verschiedene Verbindungen gefunden worden[23]. Von diesen wurde bei unseren Korrosionsversuchen nur Hydroxychlorid III ($NiCl_2 \cdot 2Ni[OH]_2 \cdot 3H_2O$) beobachtet. Die Beständigkeitsgrenzen und das Löslichkeitsprodukt dieser Verbindung konnten noch nicht ermittelt werden, da sich die Gleichgewichte von basischen Nickelverbindungen mit den Lösungen von Nickelsalzen außerordentlich langsam einstellen. Aus unseren Versuchen ist zu schließen, daß das beobachtete basische Chlorid nur in einer ziemlich konzentrierten Lösung gebildet wird.

Bei der Hydrolyse von *Zinksalzen* können sich basische Salze, Oxyd oder verschiedene Hydroxyde[28,29,24] bilden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist im System $ZnO/H_2O$ das $\varepsilon Zn(OH)_2$ die stabilste Verbindung. Sein Löslichkeitsprodukt ist fast das gleiche wie das des Oxyds. Da bei unsern Korrosionsversuchen keines der Hydroxyde auftrat, brauchen sie nicht in Betracht gezogen zu werden.

Aus einer sehr konzentrierten Lösung von $ZnCl_2$, *i. e.* mehr als ca. 7-m, scheidet sich bei der Hydrolyse ZnOHCl aus. Bei unseren Versuchen wurde es nicht gefunden, was zeigt, daß die Konzentration in der Feuchtigkeitsschicht kleiner als die oben angegebene ist.

Zu berücksichtigen sind Hydroxychlorid II ($ZnCl_2 \cdot 4Zn[OH]_2$), Hydroxychlorid III ($ZnCl_2 \cdot 6Zn[OH]_2$) und Zinkoxyd. Der Zusammenhang zwischen ihrer Löslichkeit und dem *p*H kann berechnet werden, da die Löslichkeitsprodukte bekannt sind. Für Lösungen, die nur $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cl^{\cdot}$ und $H^{\cdot}$ enthalten, ergibt sich der in Abb. 13 graphisch dargestellte Zusammenhang zwischen den angegebenen Hydroxyverbindungen und *p*H. Wir können aus dem Diagramm und Tab. 2 entnehmen, daß bei einer Konzentration höher als $4{,}5 \cdot 10^{-2}$-m Hydroxychlorid II stabil ist. Es wird schon ausgefällt, wenn die Lösung noch leicht sauer ist; bei größerer Zinkchlorid-Konzentration erhöht sich der Säuregrad. Hydroxychlorid III hat nur ein sehr enges Beständigkeitsgebiet. Die Tatsache, daß es bei unseren Versuchen nicht beobachtet wurde, bedeutet, daß die Konzentration der $ZnCl_2$-Lösung in der Feuchtigkeitsschicht höher als $4{,}5 \cdot 10^{-2}$-m ist. Es sei erwähnt, daß bei der Untersuchung der Korrosion von Zink in Lösungen von NaCl Hydroxychlorid III des öftern festgestellt werden konnte[6]. Sinkt das *p*H unter 7, so kann Zinkoxyd aufgelöst oder in basisches Salz umgewandelt werden.

Im Falle des *Kupfers* müssen die Gleichgewichte mit dem ein- und dem zweiwertigen Ion berücksichtigt werden. Das einwertige Kupfer kann die Verbindungen $Cu_2O$ und CuCl geben, da bei dieser Wertigkeitsstufe keine basischen Salze gebildet werden. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von $Cu_2O$ vom *p*H wird durch Kurve 1 (Abb. 14) wiedergegeben. Bei einem *p*H von annähernd 2 und einer Konzentration der $Cu^{\cdot}$-Ionen von $10^{-3}$ ist das $Cu_2O$ im Gleichgewicht mit dem festen CuCl.

Das zweiwertige Kupferion kann CuO, $Cu(OH)_2$ und $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ geben. Aus dem Diagramm ist zu sehen, daß das Hydroxyd bei allen Bedingungen unbeständig ist. Ferner ergibt sich, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei einem *p*H kleiner als ca. 4,5 Hydroxychlorid beständiger als das Oxyd wird.

### *c) Der Zusammenbruch des Oxydfilms bei Eisen und Nickel*

Es wurde darauf hingewiesen, daß der Oxydfilm bei Eisen und Nickel nur an isolierten Punkten, offenbar schwachen Stellen, zusammenbricht, während er an den übrigen Stellen unangegriffen bleibt. Aus Tab. 2 kann man sehen, daß die Löslichkeit von Eisenoxyd sehr niedrig ist, doch wird die Konzentration der Salzsäure in der Feuchtigkeitsschicht so groß, daß das Oxyd aufgelöst werden sollte, wenn ein Gleichgewicht erreicht würde. Da die Löslichkeit von Nickeloxyd wesentlich größer ist, sollte sich der Oberflächenfilm auf Nickel noch leichter auflösen und als ein Ganzes zusammenbrechen.

Die Tatsache, daß bei diesen Metallen kein vollständiger Zusammenbruch des Oxydfilms eintritt, muß der kleinen Lösungsgeschwindigkeit der Oxyde von Eisen und Nickel zugeschrieben werden. Es ist gut bekannt, daß sich das Eisenoxyd in verdünnter Salzsäure nur langsam auflöst. Auf die Bedeutung dieser Tatsache für das korrosive Verhalten von Eisen hat EVANS schon vor längerer Zeit hingewiesen, und kürzlich haben PRYOR und EVANS die Lösungsgeschwindigkeit verschieden aktiver Eisenoxyde in Salzsäure näher untersucht[30].

Die *Lösungsgeschwindigkeit von Nickeloxyd* scheint bis jetzt nicht näher untersucht worden zu sein. Bei unseren

[27] G. KELLER, Diss. Bern 1948.
[28] W. FEITKNECHT, Helv. Chim. Acta *13*, 314 (1930).
[29] W. FEITKNECHT und H. WEIDMANN, Helv. Chim. Acta *26*, 1560, 1911 (1943).
[30] M. J. PRYOR und U. R. EVANS, J. Chem. Soc. *1949*, 3330.

Untersuchungen über die basischen Nickelverbindungen fiel uns deren langsame Lösungsgeschwindigkeit auf. Wir haben deshalb durch ähnliche Versuche wie PRYOR und EVANS die Lösungsgeschwindigkeit von Nickeloxyd untersucht[31]. Bei Glühtemperaturen von 400° und mehr hergestellt, löst es sich ähnlich langsam auf wie Eisenoxyd. Kupferoxyd dagegen löst sich unter gleichen Versuchsbedingungen in verdünnter Salzsäure sehr viel rascher auf. Die kleine Lösungsgeschwindigkeit von NiO ist sehr bemerkenswert, da das Löslichkeitsprodukt relativ groß ist, wesentlich größer als bei CuO und sogar größer als bei ZnO (vgl. Tab. 2).

Der auf einzelne Stellen lokalisierte Zusammenbruch des Oxydfilms bei Eisen und Nickel ist deshalb nicht der thermodynamischen Löslichkeit zuzuschreiben; sie wird vielmehr beherrscht durch die *Kinetik der Auflösung.*

Dem Zusammenbruch des Filmes folgen *elektrochemische Prozesse.* Die angegriffenen Zentren werden zu Anoden, wo die Metallionen austreten; die Flächen mit dem unveränderten Oxydfilm entsprechen Kathoden. Da die Oxyde von Eisen und Nickel Halbleiter sind[32], können die Elektronen durch die Oxydschicht wandern und mit Sauerstoff reagieren (vgl. Abb. 12).

In Übereinstimmung mit den verschiedenen chemischen Eigenschaften der basischen Verbindungen von Eisen und Nickel sind die sekundären Vorgänge bei beiden Metallen verschieden.

Die bei *Eisen* zunächst gebildeten Eisen(II)-ionen werden bei niedrigen HCl-Drucken durch den Luftsauerstoff zu Eisen(III)-ionen oxydiert. Da sich keine basischen Salze bilden können, fällen die Hydroxylionen, welche von den kathodischen Flächen zu den anodischen Angriffszentren diffundieren, Eisen(III)-hydroxyd aus, und zwar hauptsächlich als kristallisiertes FeOOH. Dies dürfte etwas Chlorid adsorbieren, aber die Chlorionen bleiben zur Hauptsache in der Feuchtigkeitsschicht gelöst und begünstigen den weitern Angriff. Dank der sehr geringen Löslichkeit von Eisenhydroxyd wird es schon in leicht saurer Lösung ausgefällt.

VERNON[1] nahm an, daß die *starke Korrosion von Eisen in sauren Dämpfen* darauf zurückzuführen sei, daß das zuerst gebildete normale Salz schnell hydrolisiert werde und Rost gebe, der den weiteren Angriff begünstige. Wir möchten den Grund für den starken Angriff in der Tatsache sehen, daß aus Lösungen von Eisen(III)-salzen *keine festen basischen Salze* ausgefällt werden können, sondern nur das sehr schwer lösliche Hydroxyd.

Infolge der geringen Löslichkeit des FeOOH erfolgt die Ausfällung schon bei relativ hoher Wasserstoffionenkonzentration. Die sich im gesamten an den anodischen Zentren, in den kathodischen Bezirken und in den dazwischenliegenden Zonen abspielenden Reaktionen können in folgende Gleichungen zusammengefaßt werden:

$$2Fe + 1\,½O_2 + 6HCl \rightarrow 2Fe''' + 6Cl' + 3H_2O \quad (1a)$$

$$Fe''' + 2H_2O + 3Cl' \rightleftarrows FeOOH + 3H^{\cdot} + 3Cl' \quad (1b)$$

In der Feuchtigkeitsschicht reichern sich demnach die $Cl'$-, die $Fe'''$- und $H^{\cdot}$-Ionen an, ein Teil des Eisenchlorids wird zwar am Rost adsorbiert, im großen ganzen begünstigen aber die in der Feuchtigkeitsschicht gelösten Ionen den Angriff, der an das Metall gelangende Chlorwasserstoff wirkt demnach zum großen Teil als Katalysator.

Beim *Nickel* beginnt der Angriff in den Zentren und führt zu einer konzentrierten Nickelchloridlösung und zu Kondensation von Feuchtigkeit in Form von kleinen Tröpfchen. In diesen wird durch die von den kathodischen Bezirken hinzudiffundierenden Hydroxylionen das unter den gegebenen Bedingungen beständige Nickelhydroxychlorid ausgeschieden. Die zum Metall diffundierenden HCl-Dämpfe werden zum Schluß ganz in der festen Verbindung gebunden. Die in den kathodischen Zonen und in den anodischen Zentren getrennt stattfindenden Reaktionen können in einer Gleichung zusammengefaßt werden:

$$3Ni + 1\,½O_2 + 2HCl + 4H_2O \rightarrow NiCl_2 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 3H_2O \quad (2)$$

Aus dieser Gleichung wird ohne weiteres verständlich, daß die Geschwindigkeit des Angriffs durch die Diffusion der HCl-Dämpfe an die Metalloberfläche gegeben ist.

### *d) Der Zusammenbruch der Oxydschicht auf Zink*

Beim Zink bricht der Oxydfilm in Übereinstimmung mit den Daten der Tab. 2 zusammen, sobald die Salzsäuredämpfe die Metalloberfläche erreichen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß sich schnell eine neue dickere Schicht bildet, wobei bei rauher Oberfläche zuerst die Vertiefungen ausgefüllt werden. Wir nehmen an, daß sehr kleine anodische und kathodische Zentren, *Mikrolokalelemente*, entstehen, wobei zunächst die Vertiefungen vorzugsweise anodisch, die Erhöhungen kathodisch zu sein scheinen. Bei fortschreitendem Angriff findet ein ständiger Wechsel der anodischen und kathodischen Stellen statt.

Die Zusammensetzung der Feuchtigkeitsschicht ist so, daß das basische Chlorid II entsteht. Dieses ist zunächst hochdispers und bildet eine optisch homogene Schicht mit sehr feinen Poren. Durch diese Poren können Zinkchlorid und Sauerstoff an die Metalloberfläche diffundieren und in der oben skizzierten Weise reagieren. Die Gesamtreaktion kann in folgender Gleichung zusammengefaßt werden:

$$5Zn + 2\,½O_2 + 2HCl + 3H_2O \rightarrow ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \quad (3)$$

Damit wird verständlich, daß der zudiffundierende Chlorwasserstoff der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist.

Im weitern Verlauf des Angriffs findet eine Umkristallisation des zuerst gebildeten Hydroxychlorids statt;

[31] W. FEITKNECHT und P. GRAF, Chimia *6*, 20 (1952).
[32] W. MEYER, Z. Elektrochem. *50*, 274 (1944).

dies führt zu einer Auflockerung der Schicht, wodurch die Diffusion der reagierenden Gase an die Metalloberfläche erleichtert wird.

Diese Deutung des Angriffs von Zink in Salzsäuredampf wird durch die bei den Untersuchungen über die Korrosion von Zink in Zinkchloridlösung gemachten Beobachtungen gestützt[33].

Der Mechanismus des Angriffs von Cadmium scheint ganz ähnlich zu sein; Unterschiede sind dem Unterschied der Chemie der basischen Cadmiumchloride zuzuschreiben.

*e) Der Zusammenbruch der Oxydschicht auf Kupfer*

Das Verhalten von Kupfer ist etwas komplizierter, da Verbindungen im ein- und zweiwertigen Zustand auftreten können. Unsere Versuche zeigen, daß die primäre Oxydschicht sehr gleichmäßig und ganz anders als bei Eisen und Nickel zusammenbricht, sobald sie von HCl-Dämpfen erreicht wird.

Dies ist deshalb besonders interessant, weil $Cu_2O$ in saurem Milieu weniger löslich ist als Eisenoxyd und vor allem Nickeloxyd. Die Lösungsgeschwindigkeit von $Cu_2O$ ist aber größer. Diese ist kürzlich von FERRY und CARRITT[34] studiert worden, die Resultate dieser Autoren bestätigen unsere Auffassung.

Infolge des Zusammenbruchs des Primäroxydfilms bilden sich Mikrolokalelemente ähnlich wie auf Zink.

An den anodischen Stellen können folgende Reaktionen stattfinden:

$$Cu \rightarrow Cu^{\cdot} + e \qquad (4a)$$

$$Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2e \qquad (4b)$$

$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2Cu^{\cdot} \qquad (4c)$$

Für das Gleichgewicht (4c) gilt die folgende Gleichung:

$$\frac{(Cu^{\cdot})^2}{(Cu^{\cdot\cdot})} = K = 1{,}8 \cdot 10^{-6} \qquad (5)$$

An den anodischen Stellen dürfte das Verhältnis von $Cu^{\cdot} : Cu^{\cdot\cdot}$ durch Gleichung (5) gegeben sein. Aus den Löslichkeitsprodukten von $Cu_2O$ und CuO (vgl. Tab. 2) folgt nun, daß bei diesem Verhältnis der $Cu^{\cdot} : Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen nur $Cu_2O$ ausfällt. Die Bildung der $Cu_2O$-Schicht ist demnach thermodynamisch gegeben. Aus Abb. 14 ergibt sich, daß bis zu einem $p$H von ca. 2 $Cu_2O$ gebildet wird, in stärker salzsaurem Milieu aber CuCl ausfällt.

In den ersten Stadien ist der Mechanismus des Dickerwerdens der Schicht einigermaßen gleich wie im Falle vom Zink beschrieben; der Unterschied ist der, daß eine poröse Schicht von feinkristallinem $Cu_2O$ gebildet wird und nicht basisches Salz. Die Gesamtreaktion kann wie folgt zusammengefaßt werden:

$$2Cu + \tfrac{1}{2}O_2 + HCl \rightarrow Cu_2O + HCl \qquad (6)$$

HCl wirkt nur als Katalysator.

Durch das Dickerwerden der Oxydschicht wird die Diffusion der HCl an die Metalloberfläche behindert, auf der äußern Seite der Schicht steigt die Konzentration der HCl und $Cu_2O$ wird aufgelöst, und wenn das Löslichkeitsprodukt von CuCl überschritten wird, kristallisiert dieses aus. Aus dem Unterschied der Bildungsgeschwindigkeit von CuCl auf verschieden orientierten Kupferkristalliten schließen wir, daß die Porosität der Oxydschicht von der Lage des unterliegenden Metallkristalls abhängig ist. Eine durch Erhitzen des Kupfers in Luft gebildete Oxydschicht, die nicht porös ist, läßt die Salzsäure nicht an die Metalloberfläche gelangen; sie reagiert unmittelbar an der $Cu_2O$-Oberfläche unter Bildung von CuCl.

In den spätern Stadien können sich an der Oberfläche der Proben Flüssigkeitströpfchen kondensieren. Solche Stellen werden zu Anoden von größern Lokalelementen und es findet ein verstärktes Inlösunggehen von $Cu^{\cdot}$- und entsprechend auch von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen statt. Die $Cu^{\cdot}$-Ionen werden unten in den Angriffszentren als CuCl, die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen durch die von den benachbarten kathodischen Bezirken zudiffundierenden $OH'$-Ionen außen als Hydroxychlorid ausgefällt.

In der äußersten Feuchtigkeitsschicht an kathodischen Bezirken durch Oxydation von $Cu_2O$ und CuCl entstandene $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen können als CuO oder als $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ gefällt werden, je nach der herrschenden Wasserstoffionenkonzentration (vgl. Abb. 14).

Die Reaktionen, die zum Hydroxychlorid führen, können in der Gleichung zusammengefaßt werden:

$$2CuCl + Cu_2O + O_2 + 3H_2O \rightarrow CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \qquad (7)$$

Das ganze komplizierte Verhalten von Kupfer in HCl-Dampf kann demnach unter Berücksichtigung der elektrochemischen Eigenschaften von Kupfer und der Chemie und Thermochemie der basischen Kupferverbindungen gedeutet werden. Die Kupfermenge, die durch eine die Metallprobe erreichende Molekel HCl vernichtet wird, kann größer werden als bei Zink, weil in den ersten Stadien vor allem bei kleinen Drucken der Chlorwasserstoff nur als Katalysator für die $Cu_2O$-Bildung wirkt. Da in spätern Stadien und bei höhern HCl-Drucken aber zum Teil basisches Chlorid gebildet wird, nimmt unter diesen Bedingungen die Menge des zerstörten Metalles ab.

## Zusammenfassung

1. Die wichtigsten Tatsachen über die Korrosion von Eisen, Zink, Cadmium, Nickel und Kupfer in HCl-dampfhaltiger Atmosphäre werden zusammengefaßt. Man kann drei Arten des Zusammenbruchs der primären Oxydschicht unterscheiden. Bei der ersten (Eisen und Nickel) bricht die primäre Oxydschicht nur an isolierten Punkten zusammen, bei der zweiten (Zink und Cadmium) bricht die ganze Oberflächenschicht zusammen und es bildet sich eine glatte Schicht von basischem Salz, bei der dritten (Kupfer) wird im ersten Stadium des Angriffs die Oxydschicht dicker; dann bildet sich eine Schicht von CuCl, und in einem späteren Stadium findet ein verstärkter Angriff an isolierten Zentren statt.

[33] W. FEITKNECHT und R. PETERMANN, Korr. u. Metallsch. *7*, 181 (1943); R. PETERMANN, Diss. Bern 1946.

[34] J. D. FERRY und D. E. CARRITT, Ind. Eng. Chem. *38*, 612 (1946).

2. Die ersten Stadien des Zusammenbruchs der primären Oxydschicht bei Zink und Kupfer wurden mit Hilfe des Elektronenmikroskops studiert.

3. Es wird ein elektrochemischer Mechanismus des Zusammenbruchs des primären Oxydfilms und der atmosphärischen Korrosion durch Säuredämpfe vorgeschlagen. Das besondere Verhalten jedes einzelnen Metalles ist verständlich, wenn die chemischen, thermochemischen und kinetischen Eigenschaften der möglichen festen Korrosionsprodukte berücksichtigt werden.

4. Die wichtigsten Tatsachen über die chemischen und thermochemischen Eigenschaften der Korrosionsprodukte, die auf Eisen, Nickel, Zink und Kupfer auftreten, werden zusammengestellt, und der Mechanismus der Korrosion dieser Metalle wird im einzelnen besprochen.

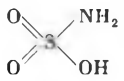
Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden ermöglicht durch Beiträge aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes.

# Amidosulfosäure

Von Dr. Georg Schulz

Farbwerke Höchst, vormals Meister Lucius & Brüning, US-Administration, Frankfurt a. M. – Höchst

In der Reihe der anorganischen Säuren nimmt die Amidosulfosäure eine Sonderstellung ein. Sie ist die Mineralsäure in fester Form und hat nachstehende Formel:



Sie ist eine weiße, kristalline Substanz, geruchlos, bei normalen Temperaturen weder flüchtig noch hygroskopisch. Gegenüber den uns bisher im täglichen Leben und in der chemischen Technik bekanntgewordenen flüssigen Säuren bietet die Amidosulfosäure die Vorteile einfacherer Verpackung, des bequemeren Transportes und einer einfacheren Dosierung. Eine weitere Besonderheit der Amidosulfosäure ist die Tatsache, daß ihre Salze, mit Ausnahme des Quecksilbersalzes, in Wasser leicht löslich sind. In den Fällen, in denen andere Säuren oft unlösliche Niederschläge ergeben, ist die Verwendung der Amidosulfosäure in Verbindung mit ihrer festen Form ein besonderer Vorteil. Nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die Löslichkeit von amidosulfosauren Salzen:

Bei 25° lösen sich in 100 g Wasser etwa

| Sulfamat von | g | Sulfamat von | g |
|---|---|---|---|
| Ammonium . . | 215 | Barium . . . . | 34,2 |
| Natrium . . . . | 106 | Zink . . . . . | 115,0 |
| Magnesium . . | 119 | Blei . . . . . | 218,0 |
| Calcium . . . . | 67 | | |

Dabei erlaubt die Amidosulfosäure die Herstellung saurer, wäßriger Lösungen von praktisch ähnlich starker Wirkung wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure mittlerer Konzentration.

Die Amidosulfosäure kann auf Grund der geschilderten Eigenschaften – feste Form, hohe Acidität, leichte Löslichkeit der wichtigsten Salze – für mannigfache Zwecke Verwendung finden. Es ist aber dabei zu betonen, daß wäßrige Lösungen von Amidosulfosäure bei längerem Stehen, besonders wenn die Lösungen auf höhere Temperaturen gebracht werden, einer Hydrolyse unterliegen, ohne allerdings ihre Acidität zu verändern.

An sich ist die Amidosulfosäure nicht neu. In der Literatur hat man sich schon vielfach mit der Anwendung des Produktes befaßt. U.a. wurde schon die Anwendung empfohlen für die Entfernung von Kesselstein, wo die gute Löslichkeit des Calciumsalzes von Bedeutung ist, als Reinigungsmittel für keramische Oberflächen, als Metallbeizmittel, zum Entfernen des Nitritüberschusses beim Diazotieren, für chemische Umsetzungen (Sulfurieren) u.a.m.

Damit ist noch keineswegs die Möglichkeit der Anwendung des Produktes erschöpft. Überall da, wo bisher Mineralsäuren Verwendung finden, kann u.U. die Amidosulfosäure einfachere und besser verlaufende Prozesse gewährleisten.

Es wird im Interesse des praktischen Chemikers liegen, sich dieser neuen, großtechnisch herstellbaren Säure von Fall zu Fall zu bedienen.

## Chronique Chronik Cronaca

*Der Nobelpreis 1951 für Chemie* wurde gemeinsam den Professoren Glenn Theodore Seaborg und Edwin McMillan von der Berkely-Universität in Kalifornien verliehen, in Anerkennung «ihrer Entdeckungen neuer Elemente, einschließlich des Plutoniums».

*Zu Ehrendoktoren der Medizin der Universität Basel* wurden ernannt: Prof. Dr. Tadeus Reichstein, Ordinarius für Chemie an der Universität Basel, für seine Untersuchungen über die Nebennierenrindenhormone und Dr. phil. Albert Wettstein, Vizedirektor der Ciba in Basel, für seine Forschungen über die Natur der Steroide und für die Isolierung des Gelbkörperhormons.

*Prof. Dr.* Arthur Stoll, Basel, wurde vom Verein Österreichischer Chemiker in Anerkennung seiner Verdienste auf dem Gebiete der Erforschung wichtiger pflanzlicher Naturstoffe zum Ehrenmitglied ernannt.

Die *Schweizerische Apotheker Zeitung* hat am 1. Januar 1952 ihren 90. Jahrgang begonnen.

Die *Zeitschrift «Lack- und Farbenchemie»* (Däniken bei Olten) soll ab 1. Januar 1952 wieder regelmäßig monatlich erscheinen.

*Kostenvergleiche für Fertigungen aus festem Kautschuk, Latex und Bakelit.* Eine Reihe technischer Artikel und Gebrauchsgegenstände, vorzugsweise aus festem Kautschuk gepreßt (Hartgummi), können auch im Latex-Ebonit-Verfahren oder aus Bakelit hergestellt werden. Lassen sich dabei zum Teil gleiche mechanische Eigenschaften erzielen, so sind dagegen die Fabrikationskosten je nach Stückzahl unterschiedlich hoch. Hierüber auf umfassender Grundlage Untersuchungen angestellt zu haben, ist das Verdienst der Rubber-Stichting in Delft (Holland). Die Ergebnisse der auf die Bedürfnisse der Praxis abgestimmten Vergleichsberechnungen sind kürzlich erschienen unter dem Titel «Cost of Manufacture of Articles from Latex Ebonite in Comparison with Objects produced from Rubber Ebonite and Phenolformaldehyde» von G. E. ROTGANS und J. C. GERRITSEN. (Die Publikationen der Kautschukinstitute sind erhältlich beim Internationalen Kautschukbüro, Sektion Schweiz, Wiedingstraße 26, Zürich 55.)

Die «*Chemical Trade News*» und ihr Schwesterorgan in holländischer Sprache, die «*Chemische Berichten*», teilen mit, daß sie gerne Mitteilungen über neue Erfindungen und Arbeitsmethoden, sowie auch größere Beiträge, eventuell mit Photographien oder Zeichnungen, veröffentlichen, welche für ihre Leser von Interesse sein könnten. Für das englische Monatsblatt werden auch Mitteilungen in deutscher, französischer und spanischer Sprache entgegengenommen. Adresse: 5 Nieuweg, Hilversum-Holland.

La «*Société pour les savants en voyage*» (Society for Visiting Scientists) a été fondée en Angleterre en 1945. Patronnée par le British Council et la Royal Society, cette organisation privée s'est installée à Londres dans un vaste local proche de Picadilly Circus, et offre à ses visiteurs internationaux des possibilités de logement. Chose infiniment plus importante, elle leur permet aussi de rencontrer des hommes de science d'autres pays, de passage en Angleterre, avec lesquels ils peuvent discuter des problèmes qui les préoccupent. Sir HAROLD SPENCER JONES, «Royal Astronomer» d'Angleterre (Astronome Royal), préside actuellement cette société.

A. S. SCHENKMAN, Unesco

## Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

### Assemblée générale de l'A. S. C.

*Fribourg*, Samedi, le 23 février 1952

15 heures: Parties administrative

17 heures: Conférence du Dr Y.-R. NAVES, de la Maison Givaudan à Vernier-Genève, sur «Le rôle du chimiste dans l'évolution de l'industrie des matières premières odorantes». Le programme exacte suivra.

**Achema X.** Der Rahmen der vorläufigen Tagungsfolge der vom 18.–25. Mai 1952 in Frankfurt a. M. stattfindenden Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen, an der sich der Schweizerische Chemiker-Verband mit einer Auslandtagung beteiligt, ist so weit wie möglich gespannt worden. Auf diese Weise wird es den teilnehmenden Gesellschaften ermöglicht, an der Gesamttagung in einer ihrer Tradition entsprechenden Weise mitzuwirken. In den Plenarsitzungen, die vormittags stattfinden, werden die folgenden Themen in jeweils zwei bis drei Vorträgen durch Fachleute von internationalem Ruf behandelt werden: Grundlagen chemischer Verfahrenstechnik, automatisches Messen und Regeln im Laboratorium und Betrieb, kontinuierliche Durchführung chemischer Operationen, Verwirklichung extremer Bedingungen in der chemischen Technik, sowie Werkstoffe und Korrosion. Schlußtermin für die unverbindliche Voranmeldung ist der 31. Januar 1952. Durch diese Voranmeldung sichert man sich eine bevorzugte Behandlung, eine gründliche Vorbereitung, kostenlose Zusendung des Achema-Jahrbuches 1951/52, 20prozentige Ermäßigung der Tagungsteilnehmergebühren und laufende Unterrichtung über die Achema X. Für die kostenlose Zusendung des Achema-Jahrbuches sind der Voranmeldung drei internationale Antwortscheine beizulegen. Dieses etwa 500 Seiten umfassende Jahrbuch setzt jeden Tagungsteilnehmer in die Lage, schon während der Monate vor der Achema X die Fragen, die er mit den Herstellern bestimmter Apparate und Maschinen erörtern will, zu sammeln und zu formulieren. Es ist ein Auskunftsbuch von bleibendem Wert. Die Mitglieder des SChV haben die Unterlagen für die unverbindliche Voranmeldung bereits zugestellt erhalten. Die definitiven Anmeldungen derjenigen Mitglieder, welche an der Kollektivreise des SChV nach Frankfurt teilnehmen wollen, sind an die Geschäftsstelle des SChV, Seefeldstraße 8, Zürich 8, einzureichen.

**Honorartarif SChV.** Der Vorstand des SChV hat in seiner Sitzung vom 15. Dezember 1951 über einen Honorartarif für Expertisen, Studienarbeiten und Beratungen durch Chemiker bei Privataufträgen Beschluß gefaßt. Der Tarif kann von den Mitgliedern bei der Geschäftsstelle des SChV kostenlos bezogen werden.

### Neue Mitglieder

Amsler Hans, dipl. rer. nat., Pestalozzistraße 37, Zürich 32
Bader Rolf, stud. chem., Wengistraße 17, Solothurn
Bartl Charles, stud. chem., Heidenhubelstr. 14, Solothurn
Baumann H., stud. phil., Schafisheim AG
Berli Walter, stud. chem., Schachen, Lyssach BE
Blatter Heinz, stud. chem., Lötschenstr. 17, Ostermundingen BE
Bühler Rolf, stud. chem., Mühlebachstraße 96, Zürich 8
Burkhard Hans, stud. chem., Melchtalstraße 12, Bern
Businger Albert J. Dr., Fürstensteinerstraße 60, Basel
Egger Georg, stud. chem., Strandweg 11, Burgdorf
Fankhauser Eliane, stud. chem., Central-Garage, Burgdorf
Forter Willy, cand. chem., Sonnenbergstraße 15, Ennetbaden
Francioni Silvio, stud. chem., Rickenstraße, Wattwil SG
Friderich Raymond Dr., Hannigstraße, Visp VS
Gagneux André, stud. chem., Neubadstraße 65, Basel
Joß Alfred, stud. chem., Ob. Kirchbergstraße 8, Burgdorf
Kaspar Hansrudolf, stud. chem., Brüschholz 506, Aarburg AG
Kunz Viktor, stud. chem., beim Bahnhof, Lyssach BE
Lerch Urs, dipl. Chem., Ersigenstraße, Kirchberg BE
Meyer Hans Rob., dipl. Chem., Bodenhof-Terrasse 75, Luzern
Müller Heinz, dipl. Chem., Grabenstraße 692, Aarburg AG
Plüß Roland, stud. chem., Hägendorf SO
Schaetzle Paul, stud. chem., Biberlistraße 163, Gerlafingen
Schaltegger Klara, dipl. Chemikerin, Im Mühlebühl 23, Herisau
Schärer Heinz, stud. chem., Frohburgstraße 761, Aarburg AG
Schlaeppi Charles, jun., stud. chem., Felseggstr. 15, Burgdorf
Schmid Matthias, dipl. Ing.-Chem., Kornfeldstraße 39, Richen
Schmidgall Adolf Dr., Ing., Rorschacherstr. 139, St. Gallen
Schneider Hans Ulrich, stud. chem., Lützelflüh i. E.
Schori Martin Eduard, stud. chem., Haspelweg 32, Bern
Simon Wilhelm, stud. chem., «Fleurettes», Leysin-Village
Sollberger Armand, stud. chem., Röschistraße 11, Bern
Stadler Susann, dipl. Chemikerin, Kirchhühl 13, Burgdorf
Stäheli Theodor, stud. chem., Dammstraße 11, Burgdorf
Stockar Walter Dr., Zollikerstraße 20, Zollikon ZH
Studer Hanspeter, stud. chem., Oberlandstraße, Spiez
Trüb Ulrich Dr., dipl. Ing.-Chem., Falkenstraße 14, Zürich
Weidmann Markus Dr., Feldblumenstraße 88, Zürich 48
Wilhelm Max, dipl. Ing.-Chem., Märwil TG
Wyer Otto, stud. chem., Hengartplatz, Visp

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

### Conseil de la Chimie Suisse

*Aus dem Bericht über die Tätigkeit des «Conseil de la Chimie Suisse», erstattet am 30. September 1951 in der Geschäftssitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Luzern von Prof. Dr.* A. Stoll, *dem Präsidenten des «Conseil de la Chimie Suisse»*

Seit der Frühjahrssitzung des «Conseil de la Chimie Suisse» haben uns hauptsächlich Vorbereitungen zur Teilnahme der schweizerischen Chemie an den internationalen Veranstaltungen in New York und Washington in Anspruch genommen. Es sei daran erinnert, daß vom 3. bis 7. September das 75jährige Jubiläum der «American Chemical Society» in New York gefeiert wurde, daß am 8. und 9. September in New York und am 14. und 15. September in Washington die XVI. Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie stattfand, in Washington in Verbindung mit dem 50jährigen Jubiläum des «National Bureau of Standards». Vom 10. bis 13. September wurde der XII. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie in New York abgehalten.

Eine interessante Aufgabe stellte sich uns, als wir von Amerika Kunde erhielten, daß von diesem Lande eine gewisse Anzahl junger Chemiker zur Teilnahme an den wissenschaftlichen Veranstaltungen in New York und zu einer Studienreise in den Vereinigten Staaten eingeladen würden. Es hieß anfangs, die Schweiz dürfte im Hinblick auf die Bedeutung der Chemie in der Schweiz fünfzehn bis zwanzig Leute aus Universitätsinstituten und aus der Industrie bezeichnen, die von den amerikanischen Einladungen profitieren sollten. Diese jungen Chemiker dürften nicht älter als vierzig Jahre sein und müßten die englische Sprache beherrschen. Es zeigte sich dann aber bei einem Besuch des Initianten dieses «Younger Chemists Project», Dr. Brand aus New York, hier in der Schweiz, daß in erster Linie Kandidaten der Marshall-Länder berücksichtigt werden sollten. So wurden mit Marshall-Geld aus Marshall-Ländern zweihundert junge Chemiker eingeladen, und es war nur dank der Ford Foundation möglich, daß auch aus Nicht-Marshall-Ländern noch sechzig Kandidaten eingeladen werden konnten. Von diesen sechzig sind auf die Schweiz fünf entfallen, wobei es freistand, eine zweite Liste von Ersatzmännern aufzustellen, die eventuell noch hätten berücksichtigt werden können. Daraufhin hat die Industrie zugunsten von jungen Chemikern, die an Schweizer Hochschulinstituten arbeiten, verzichtet und es sind schließlich die folgenden Herren ausgewählt worden: P.-D. Dr. G. Brunisholz, analytische und mineralogische Chemie, Universität Lausanne; P.-D. Dr. E. H. Fischer, enzymatische und chemisch-enzymatische Forschung, Universität Genf; P.-D. Dr. F. Grün, physikalische Chemie, Universität Basel; Dr. A. Krauer, technische Chemie, Technisch-chemisches Labor. ETH, Zürich; Prof. Dr. M. Viscontini, biologische Chemie, Chemisches Institut der Universität Zürich.

Aus dieser Liste geht hervor, daß sowohl regional wie in bezug auf Fachgebiete eine möglichst gleichmäßige Berücksichtigung erfolgt ist. Ursprünglich wurde verlangt, daß diese eingeladenen jungen Chemiker für ihre Reise nach New York und zurück selbst aufkommen sollten, bzw. daß die Mittel dazu in unserem Lande beschafft würden. Der Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie hat es in verdankenswerter Weise übernommen, unter den Mitgliedern dieser Gesellschaft für Beiträge zu werben, und es sind denn auch von sechs Firmen im ganzen Fr. 9100.— für Reiseentschädigung an die jungen Chemiker zur Verfügung gestellt worden. Inzwischen war es möglich zu erreichen, daß für drei schweizerische Teilnehmer die Flugbillette nach New York und zurück ebenfalls aus der Ford Foundation bezahlt wurden, so daß wir nur für zwei Teilnehmer die Reise zu bezahlen hatten.

Ich habe einzelne der eingeladenen jungen Schweizer Chemiker sowohl bei den wissenschaftlichen Veranstaltungen wie bei einem Abendessen, das die «American-Swiss Foundation for Scientific Exchange» am 6. September arrangiert hat, wiederholt getroffen. Sie sind von den in Amerika gewonnenen Eindrücken begeistert und haben wiederholt ihre große Dankbarkeit zum Ausdruck gebracht, daß ihnen diese Studienreise ermöglicht wurde.

Daß die Studien in den USA nicht allzu einseitig betrieben wurden, geht daraus hervor, daß der Sonntag, 16. September, an dem keine Fabriken und Laboratorien besucht werden konnten, der Besichtigung von Washington und besonders dem Besuch der National Gallery, jener wundervollen Kunstsammlung, in Washington gewidmet war. Ich habe einige der Schweizer Teilnehmer in bester Stimmung dort angetroffen.

Als *offizielle schweizerische Delegierte* haben an den Veranstaltungen der XVI. Konferenz der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie die folgenden Herren teilgenommen: Prof. O. Högl, Gesundheitsamt, Bern; Prof. E. Schlittler, Ciba, Basel; Prof. G. Schwarzenbach, Universität Zürich; Prof. A. Stoll, Sandoz, Basel; Dr. R. C. Vetter, Hoffmann-La Roche, Basel; Prof. P. E. Wenger, Universität Genf. Die Hochschulen und die Industrie waren so zu gleichen Teilen vertreten.

Die *Modifikationen der Statuten*, die im Plenum des «Conseil» der Internationalen Union besprochen wurden, betreffen hauptsächlich die Organisation des Bureaus, das durch die Zuwahl von drei weiteren Vizepräsidenten etwas erweitert wurde. Bekanntlich sind die Präsidenten der sechs Sektionen – u. a. Prof. Karrer, in Zürich, als Präsident der Sektion für organische Chemie – *ex officio* Vizepräsidenten der Bureaus.

Bei der Statutenrevision kam hauptsächlich von seiten der Sektion für Biochemie zum Ausdruck, daß sie mehr Freiheit wünscht. Es scheint die Gefahr zu bestehen, daß sich einzelne Sektionen von der Internationalen Union mehr und mehr ablösen, was besonders bei der Biochemie in Erscheinung tritt. Bekanntlich hat der Erste Internationale Kongreß für Biochemie im August 1949 in Cambridge stattgefunden, und es wird bereits für den Zweiten Internationalen Biochemischen Kongreß, der im Juli 1952 in Paris stattfinden soll, eingeladen. Bei der ungeheuren Ausdehnung, welche die Chemie und ihre Anwendungen besonders seit etwa zwanzig Jahren angenommen hat, wird die Tendenz, daß sich Wissenschafter aus Spezialgebieten treffen, immer mehr wirksam werden. Es herrscht allgemein die Auffassung, daß Monsterkongresse – wie in New York mit 15000 bis 16000 Teilnehmern – in Zukunft technisch nicht mehr durchführbar sein werden. Vielleicht wird noch einmal ein großer Kongreß bei Anlaß des 100jährigen Jubiläums der «Société de Chimie de France» 1957 in Paris durchgeführt werden.

An den beiden Sitzungen der Union in Washington vom 14. und 15. September figurierten als wichtige Traktanden die Wiedereingliederung von Japan in die Internationale Union, der oppositionslos zugestimmt wurde, die Neuaufnahme von Neuseeland, die mit Akklamation erfolgte, und die Aufnahme von Westdeutschland. Das Bureau der Union sprach sich dafür aus. Doch entspann sich darüber eine lebhafte Diskussion, bei der Israel eine offizielle Motion, die gegen Deutschland sprach und die Nazi-Greuel und die politischen Gegensätze erneut zum Ausdruck brachte, einreichte. Es würde zu weit führen, die eingehende Diskussion hier wiederzugeben, bei welcher der Berichterstatter die Gelegenheit wahrnahm, die großen Verdienste, die deutsche Gelehrte als Pioniere um die Entwicklung der Chemie erworben haben, zu erwähnen und besonders darauf hinzuweisen, daß heute in Deutschland wieder sehr

fleißig und erfolgreich geforscht werde, daß die Wissenschaft von der Politik sich frei halten und durch *Zusammenarbeit* zum Wiederaufbau und zur Verständigung die Brücken schlagen müsse. Der Antrag der Schweiz, Westdeutschland aufzunehmen, wurde darauf von mehreren Ländern, darunter besonders warm von Frankreich, unterstützt und ist mit allen Stimmen gegen die Stimmen von Israel bei einigen Enthaltungen – u.a. von Belgien – gutgeheißen worden.

Die *Sektionspräsidenten* berichteten über die Tätigkeit ihrer Sektionen. In diesem Zusammenhang wurde auch über die neue Zusammensetzung der Sektionskomitees und der Kommissionen referiert. Diese Berichte werden vervielfältigt und uns dann zugestellt.

Schließlich erfolgten die *Wahlen des Bureaus* und des *Exekutivkomitees*. Als neuer Präsident der Internationalen Union wurde Prof. ARNE TISELIUS, Nobelpreisträger, in Stockholm, gewählt. Herr Prof. KARRER ist als Präsident der Sektion für organische Chemie und damit als Vizepräsident der Union bestätigt worden. Die Schweiz wird im Bureau ferner durch den Berichterstatter vertreten sein, der als Vizepräsident des Bureaus und zugleich als Mitglied des fünfgliedrigen Exekutivkomitees der Internationalen Union neu gewählt wurde.

Das Bureau in seiner neuen Zusammensetzung und das neue Exekutivkomitee haben bereits am 15. September in Washington ihre ersten Sitzungen abgehalten. Das wichtigste Traktandum war die XVII. Konferenz der Internationalen Union, zu der Prof. TISELIUS bereits am Festbankett des Kongresses nach Stockholm eingeladen hatte. Es steht heute bereits fest, daß mit ihr ein Symposium über Holz (ohne Cellulose) verbunden sein wird. Wahrscheinlich werden einzelne Sektionen noch weitere Symposien veranstalten.

## XII. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie und Feier des 75jährigen Bestehens der «American Chemical Society»

New York, September 1951

*Aus dem Bericht über die Tätigkeit des «Conseil de la Chimie Suisse», erstattet am 30. September 1951 in der Geschäftssitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Luzern von Prof. Dr.* A. STOLL, *dem Präsidenten des «Conseil de la Chimie Suisse»*

Sowohl von der «American Chemical Society» als auch vom Internationalen Chemie-Kongreß wurden wissenschaftliche Vorträge in großer Zahl veranstaltet. Bei der A.C.S. fanden sie in Form von Symposien statt, zu denen die Vortragenden *eingeladen* worden waren, mehrere auch aus der Schweiz. Es sind in 20 Sektionen im ganzen 82 Symposien mit 642 Vorträgen über die verschiedensten Gebiete der Chemie gehalten worden. Man hatte Gelegenheit, anhand eines käuflichen Bandes «Abstracts of Papers» sich zu orientieren, was für den einzelnen von besonderm Interesse sein konnte.

In der organischen Chemie sind besonders die Zweige aktuell, die mit der Biochemie und der Medizin im Zusammenhang stehen. Auch von physikalisch-chemischer Seite wird eifrig mitgearbeitet bei der Strukturaufklärung der Proteine und der Peptide unter Zuhilfenahme der modernsten physikalisch-chemischen Methoden. Viele Untersuchungen waren der Genese und der Chemotherapie des Krebses und der Tuberkulose gewidmet. Einen wichtigen Platz nimmt natürlich die Erforschung der in den beiden letzten Jahrzehnten sehr intensiv bearbeiteten Stoffklasse der Steroide ein, zu denen die Sexualhormone, die Nebennierenrindenhormone und die Herzglykoside gehören. Einen Höhepunkt dieser Veranstaltungen bildeten die Berichte über die Totalsynthese des Grundgerüstes der Steroide. Auf anorganischem Gebiet sind über die Chemie des Nickels und der Fluorverbindungen besondere Symposien abgehalten worden.

Die Symposien brachten meistens Übersichtsreferate. Es ist dabei aufgefallen, wie gut die Schweizer Referenten durch einen wohldurchdachten Aufbau der Vorträge und eine klare Darstellung des Stoffes abgeschnitten haben.

Am *Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie* waren 975 Mitteilungen registriert, die in einem Band von etwa 650 Seiten referiert sind. Sie verteilten sich auf 16 Sektionen und sollten bisher unveröffentlichte Mitteilungen darstellen. Die Gruppe der physikalischen und anorganischen Chemie umfaßte 163 Mitteilungen, die organische Chemie deren 121 und die biologische Chemie 107 Mitteilungen. In der letzteren Gruppe (biologische Chemie) lag das Hauptinteresse auf dem Gebiet der Proteine, der Aminosäuren und der Nucleinsäuren, also bei den Verbindungen, die im Stoffwechsel der normalen und der kranken Zelle eine entscheidende Rolle spielen. Die Heranziehung von radioaktiven Isotopen zur Markierung physiologisch wichtiger Verbindungen ermöglicht heute manchen Einblick in das chemische Geschehen im lebenden Organismus. Auf dem Gebiete der medizinischen Chemie stehen die Arbeiten über Antibiotika im Vordergrund. Neben den in ungeheurem Ausmaß bereits angewandten Heilmitteln, wie Penicillin, Streptomycin, Aureomycin, Terramycin, ist eine Reihe neuer antibiotisch wirksamer Substanzen entdeckt worden, die in klinischer Untersuchung sind. Die Bekämpfung der Tuberkulose und des Krebses beschäftigt die Forscher auf dem Gebiete der medizinischen Chemie weiterhin stark.

Der radioaktive Zerfall der Elemente und die künstliche Bildung neuer Elemente sind ebenfalls sehr zeitgemäß und wurden in der Sektion Kernchemie in 49 Arbeiten behandelt.

Neben den Mitteilungen in den Sektionen wurden an vier Nachmittagen im Manhattan Center vor einer mehrtausendköpfigen Zuhörerschaft Hauptvorträge gehalten von Prof. STEACIE aus Kanada über die Zersetzung organischer Verbindungen, besonders der technisch wichtigen Kohlenwasserstoffe, bei hohen Temperaturen und verschiedenen Drucken, von Prof. LINDERSTRØM-LANG aus Kopenhagen über Struktur und enzymatischen Abbau von Proteinen, von Prof. TODD aus Cambridge (England) über die Chemie der Nucleotide und von Prof. DEULOFEU aus Buenos Aires über die Chemie einiger südamerikanischer Pflanzenprodukte.

Da die Sektionsvorträge und -mitteilungen in den Sälen des sehr ausgedehnten Statler-Hotels (gegenüber der Pennsylvania Station) in New York oder direkt benachbarten Hotels abgehalten und die Zeiten bemerkenswert exakt eingehalten wurden, war es leicht möglich, zu einem bestimmten Vortrag zur Stelle zu sein. Sehr gute Lautsprecheranlagen sorgten dafür, daß die Redner an jedem Platz der großen Räume leicht verständlich waren.

Außerhalb des Vortragsprogramms oder zum Teil während demselben war den Teilnehmern Gelegenheit gegeben, berühmte Forschungsinstitute, wissenschaftliche Laboratorien und moderne Fabrikanlagen zu besuchen, an denen in New York und Umgebung kein Mangel ist. An zahlreichen ungezwungenen Empfängen, Cocktail Parties und Dinners, an welchen sich die amerikanische Gastfreundschaft in bestem Licht zeigte, hatte man die Möglichkeit, mit Wissenschaftern aus aller Welt in persönlichen Kontakt zu kommen, wissenschaftliche Fragen zu diskutieren und freundschaftliche Beziehungen zu erneuern oder anzuknüpfen. Es zeigte sich dabei, in wie hohem Maße die Wissenschaft befähigt ist, zur internationalen Verständigung und Zusammenarbeit beizutragen.

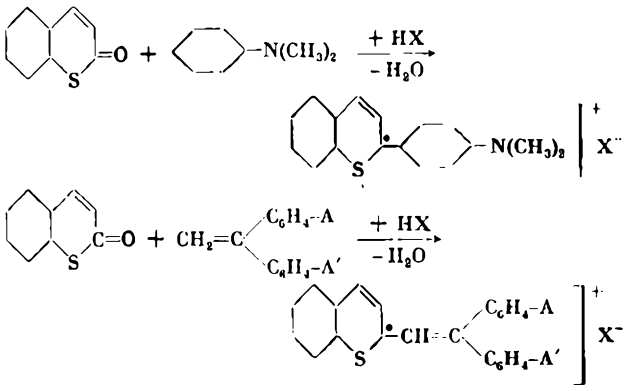
## Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung in Luzern, 29./30. September 1951

R. WIZINGER (Basel), *Beitrag zur Kenntnis der Thiopyryliumsalze*

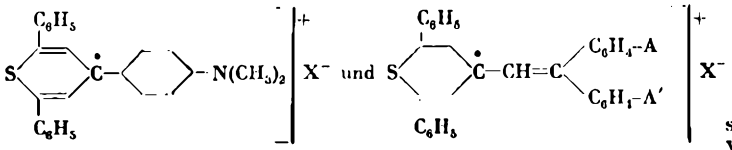
Auf der Wintertagung in Bern am 29. Februar 1945 war über zwei Reihen von Thiopyryliumsalzen berichtet worden, welche durch Kondensation von Cyclothiocumarin und von 2,6-Di-

phenylthio-$\gamma$-pyron mit Dimethylanilin und $\alpha,\alpha$-Diaryläthylenen erhalten worden waren:

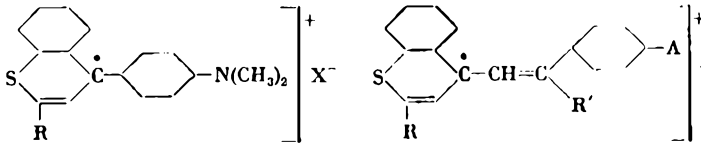


(A = Auxochrom, A′ = H oder Auxochrom)

Analog aus 2,6-Diphenylthio-$\gamma$-pyron:



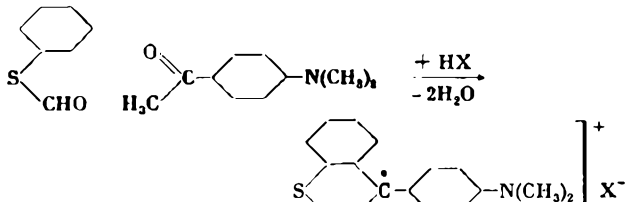
In der Zwischenzeit ist das Gebiet weiter ausgebaut und insbesondere, ausgehend von Cyclothiochromon und Cyclothioflavon, um die Typen:



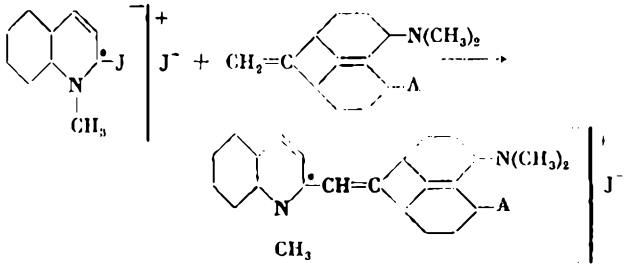
(A = Auxochrom, R = —H, $-C_6H_5$, R′ = —H, $-C_6H_5$, $-C_6H_4-A$)

bereichert worden.

Das aus Cyclothiochromon und Dimethylanilin erhältliche Farbsalz läßt sich auch aus Formylthiophenol und Dimethylaminoacetophenon darstellen:

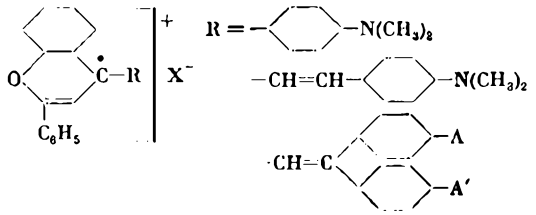


Nach zum Teil neuen Methoden gelang es, die analogen Pyrylium- und Pyridinium- bzw. Chinoliniumfarbsalze aufzubauen. So wurde gefunden, daß sich Jodchinolinjodmethylat mit Dimethylanilin- und Tetramethyldiaminodiphenyläthylen kondensieren läßt:



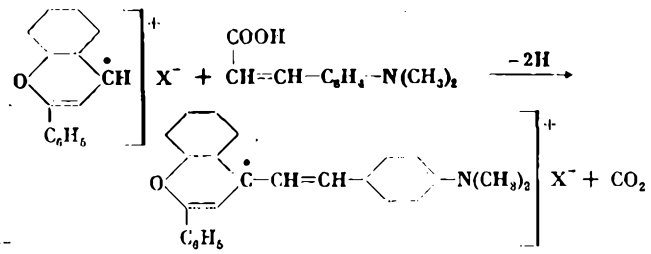
(A = H- oder $(CH_3)_2N$-)

Sehr leicht bilden sich Flavyliumfarbstoffe des Typus

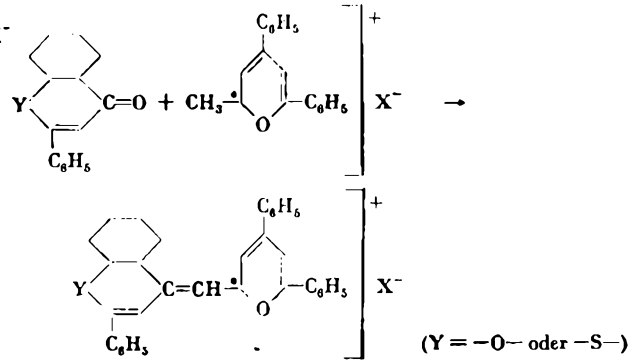


(A = Auxochrom, A′ = Auxochrom oder H)

bei der Einwirkung von 2-Phenylbenzopyryliumsalz auf Dimethylanilin, Dimethylaminozimtsäure, Diarylāthylen u. a. leicht kondensierende Komponenten unter selbsttätiger Dehydrierung z. B.:



Die gleichen Flavyliumsalze entstehen bei der Kondensation von Flavon mit den genannten passiven Komponenten. Weitere Reihen von Pyryliumsalzen wurden dargestellt analog aus Cumarin, Chromon und 2,6-Diphenyl-$\gamma$-pyron. In großer Mannigfaltigkeit zugänglich sind schließlich Thiopyrylocyanine und Pyrolocyanine bei der Kondensation mit zyklischen Methylcarbeniumsalzen, z. B.:



(Y = —O— oder —S—)

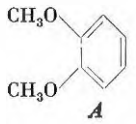
Damit stehen nun mehrere Reihen analoger Pyrydinium-, Pyrylium- und Thiopyryliumsalze zu Vergleichszwecken zur Verfügung. Dieser Vergleich führt zu sehr interessanten Fragestellungen über die Wirkung des Ringschlusses mit $-NCH_3-$, $-O-$ und $-S-$ auf Farbe und chemisches Verhalten, zu deren Beantwortung aber noch weitere Untersuchungen erforderlich sind. In den bisher dargestellten Vergleichsreihen absorbieren die Pyryliumsalze bei wesentlich längeren Wellen als die Pyridiniumsalze; die Thiopyryliumsalze übertreffen aber noch die Pyryliumsalze, doch sollen endgültige Regeln noch nicht formuliert werden. Autoreferat

EDGARDO GIOVANNINI (Fribourg), *Contribution à l'étude de la désaromatisation*

L'effet MILLS-NIXON consiste, si l'on admet un certain langage, dans une localisation des doubles liaisons ou, mieux, dans une prédominance d'une formule kékuléenne, considérée comme formule limite, par rapport à la formule limite complémentaire ou, d'une manière plus générale, d'une formule limite par rapport à toutes les autres. Puisque cet effet est en général accompagné d'une diminution de ce que l'on appelle le caractère aromatique et d'une émersion correspondante du caractère oléfinique, on peut l'appeler aussi une désaromatisation. La cause de cette désaromatisation dans l'effet MILLS-NIXON est un effet

stérique: la chaîne méthylénique de l'hydrindène – nous voulons considérer uniquement l'effet MILLS-NIXON de cette substance – garde sa configuration tétraédrique, donc des angles valenciels pratiquement rigides et impose de ce fait un angle de soudure d'environ 108°; il en résulte une rupture de la symétrie sénaire propre de la molécule benzénique et une autre répartition des électrons $\pi$.

Nous avons voulu étudier si un cas semblable pouvait être observé dans un dérivé du benzène, dans lequel la localisation des doubles liaisons ne serait pas due à un effet stérique tel qu'il se présente dans l'effet MILLS-NIXON de l'hydrindène, mais à la présence de deux groupements polaires en position ortho. L'effet, qui peut être rangé parmi les effets ortho, mais avec un caractère un peu spécial, pourrait permettre d'intéressantes conclusions théoriques. Nos essais, qui n'ont fait que commencer, ont porté d'abord sur un dérivé benzénique ortho-bisubstitué par deux groupements polaires égaux, le vératrole. Parmi les preuves que MILLS et NIXON d'abord et d'autres auteurs ensuite ont apportées à l'hypothèse de la localisation des doubles liaisons dans l'hydrindène, nous avons étudié jusqu'ici la position de copulation de l'hydroxy-4-vératrole et la position de cyclisation dans la réaction de SKRAUP sur l'amino-4-vératrole. L'étude des autres réactions est en cours. Les résultats obtenus concordent avec l'hypothèse d'une localisation des doubles liaisons selon la formule *A*; ou, autrement dit, si l'on remplace le mécanisme de la substitution aromatique de WIELAND, adopté par MILLS et NIXON, par celui actuellement admis d'une $S_E$, ces résultats concordent avec l'hypothèse d'une prédominance de la formule limite avec un doublet électronique solitaire sur l'atome de carbone en position 5.




*A*

Nous avons ensuite appliqué à l'étude de la localisation des doubles liaisons dans le vératrole deux réactions connues, mais jamais employées jusqu'ici pour ce but. La première est la réaction de métallation de l'anisole par le phényl-lithium, décrite par WITTIG, qui a l'avantage de permettre l'étude de l'effet sur le vératrole lui-même, tandis que toutes les réactions employées jusqu'ici pour l'étude de l'effet MILLS-NIXON ont été faites sur les dérivés de l'hydrindène et non sur l'hydrindène lui-même. Il nous a paru probable que l'aptitude de l'atome d'hydrogène en position 3 du vératrole à être substitué par un atome de lithium serait d'autant plus grande que la double liaison serait plus localisée entre $C_2$ et $C_3$, comme c'est indiqué par la formule *A*. Cette aptitude se mesure aux rendements du tritanol substitué correspondant, obtenu par condensation du dérivé lithique avec la benzophénone. Les rendements en diméthoxy-2,3-tritanol (30 %) étant environ le double de ceux en méthoxy-2-tritanol (16,4 %), nous pouvons conclure que la localisation des doubles liaisons est plus grande dans le vératrole que dans l'anisole et qu'elle s'est faite comme l'indique la formule *A*. La seconde réaction est l'action iodurante du diméthyléther de l'iodo-4-résorcinol (I), découverte par MEERWEIN. Nous avons estimé (par un raisonnement que nous ne pouvons pas donner en résumé, mais qui sera publié prochainement *in extenso*) que la réactivité de l'iode serait d'autant plus grande que les doubles liaisons sont plus localisées et qu'elle pourrait donc servir comme mesure de la désaromatisation. Tandis que I iodure l'anisole avec un rendement de 38,5 %, l'iodo-3-vératrole (II) le iodure avec un rendement de 84,4 %. L'atome d'iode est donc plus réactif en II qu'en I: ce fait ne peut pas être expliqué par le seul jeu des polarités, comme l'indique MEERWEIN pour la réactivité de l'iode en I, parce que l'action concordante des deux groupements polaires de I devrait alors être plus efficace que celle discordante dans II, ce qui est en opposition avec nous résultats. Finalement les réactions diéniques obtenues par ROBINSON et HUDSON sur les propényl-vératroles et la réaction anomale du cyano-3-vératrole avec les organomagnésiens découverte par RICHTZENHAIN peuvent aussi être considérées comme un appui de notre hypothèse.

Nous remercions Mr. FABIO BEFFA de son habile collaboration expérimentale.

Autoréféré

G. HUBER (Zürich), *Über einige organische Derivate von Tonmineralien*

Die Si–OH- und Si–O(⁻)Me(⁺)-Gruppen in den Oberflächen der Tonmineralien lassen sich zu organischen Derivaten umsetzen. Durch nukleophile und elektrophile Substitution können Derivate mit Si–O–C- und Si–C-Bindungen hergestellt werden. Die Umtauschkapazität nimmt dabei stark ab; das Umtauschvermögen für Kationen darf deshalb wohl größtenteils auf dissoziierende Si–OH- und Si–O(⁻)Me(⁺)-Gruppen zurückgeführt werden.

Autoreferat

D. REICHINSTEIN (Zürich), *Die Elektrochemie der Dielektrika*

Die Physik der Dielektrika ist bekanntlich auf der Analogie zwischen den optischen und elektrischen Vorgängen aufgebaut. Diese Analogie, die aus der MAXWELLschen Gleichung der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von dem Brechungsindex entnommen wurde, hat bekanntlich in mehr als 99 % der Erfahrungsfälle, von denen unten die Rede sein wird, versagt. Während die Physiker dennoch auf der erwähnten Analogie verharren und bestrebt sind, durch Einführung neuer Hypothesen, wie z. B. derjenigen der Dispersion, der anomalen Dispersion, Relaxationszeit der DEBYEschen Dipoltheorie, der dielektrischen Löcher usw., die alle von nur formaler Natur sind und auf das Wesen der Erscheinungen gar nicht eingehen, die Situation zu retten, wird unten versucht, durch Einführung einer elektrochemischen Analogie die Natur der Erscheinungen aufzuklären.

*Die neue Theorie und ihre Hypothese:* die Analogie zwischen dem Verhalten der Dielektrika einerseits und den elektrochemischen Vorgänge andererseits: Flüssige und feste Dielektrika haben solche Eigenschaften, als ob sie Metallelektroden wären, behaftet mit allen Eigenschaften derselben, wie Depolarisation, Aufspeicherung von elektrischer Energie, wie es z. B. bei dem Bleiakkumulator der Fall ist, und insbesondere mit allen Eigenschaften der passiven Metalle, wie Auftreten von hoher galvanischer Polarisation usw. Diese Analogie möge nun der Prüfung für einige Spezialfälle unterzogen werden:

*Fall 1.* Was ist «elektrisches Residuum» oder «Rückstandsladung» oder «absorbierte Ladung» eines Kondensators? Die oben formulierte Arbeitshypothese nähert uns wie folgt dem Verständnis dieser Erscheinung: Wir entnehmen einem geladenen Bleiakkumulator die Bleisuperoxydelektrode und montieren sie in einem anderen Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure gegenüber einer Kupferelektrode. Wir können diesem galvanischen Element Strom entnehmen, wobei ein Voltmeter mit einem großen inneren Widerstand, der sich in Verbindung mit den beiden Elektroden befindet, uns über die Spannung des Elementes während der Stromentnahme orientiert. Vertauschen wir nun die Kupferelektrode durch ein passives Metall, wie z. B. eine Nickelelektrode. Bei gewissen Bedingungen werden wir nun konstatieren, daß die Nickelelektrode sich bald (d. h. *ceteris paribus* in Abhängigkeit von der Stromdichte des entnommenen Stromes) passiviert, wobei sie annähernd die Spannung der Bleisuperoxydelektrode annimmt, wodurch die Spannung des Elementes auf Null und somit die Stromstärke des entnommenen Stromes auf Null sinkt. Unterbrechen wir jetzt den Stromkreis und gönnen wir somit dem Element eine Erholung, so erholt sich nach kurzer Zeit die Nickelelektrode von dem passiven Zustand, was wir sofort im Voltmeter erkennen können, und das Element ist einer wiederholten Stromentnahme fähig, wonach das Nickelblech sich wiederum passiviert, usw. Versuche mit zwei aneinander

angeschlossenen Dielektrika, zwischen denen ein dritter Stoff, z. B. eine dünne Glasplatte, oder eine Metallplatte eingeschlossen wird, werden es in jedem Spezialfalle ergeben, ob das anodische Dielektrikum oder das kathodische die hohe galvanische Polarisation aufweist.

*Fall 2.* Das Dielektrikum gehorcht dem Aktivierungseffekt der passiven Metalle in wäßrigen Lösungen. Der Aktivierungseffekt besteht bekanntlich darin, daß z. B. bei der zuvorgehenden gänzlichen Passivierung von Nickel (durch eine Zehn-Minuten-Behandlung in einer 3prozentigen $H_2O_2$-Lösung) und darauffolgenden Auflösung in einem Gemisch von wäßriger Schwefelsäure und Chromsäure Nickel auf eine solche Art sich von dem passiven Zustand erholt, daß es zuvor einen Zustand von viel höherer Auflösungsgeschwindigkeit durchläuft, als es der stationären Geschwindigkeit entspricht. Denselben Effekt weisen die passiven Metalle bei ihrer anodischen Polarisation auf, wie z. B. Platin[1]. Man vergleiche damit die Zusammenfassung von E. v. Schweidler: «Die Anomalien der dielektrischen Erscheinungen»[2]. «Die Abnahme der Stromstärke mit der Zeit erfolgt oft sehr langsam, im allgemeinen wird der konstante Endwert um so früher erreicht, je höher die Spannung bzw. die Feldstärke ist; wird nach längerer Dauer des Stromdurchganges bei einer bestimmten Spannung $E_1$ diese auf einen kleineren Wert $E_2$ herabgesetzt, so tritt häufig nach der (der plötzlichen Spannungserniedrigung entsprechenden) Abnahme dann ein *Wiederansteigen* der Stromstärke ein.» Es läßt sich nicht leugnen, daß es sich hier, d. h. bei Dielektrika, um dasselbe Gesetz des Aktivierungseffektes handelt.

*Fall 3.* Messung einer hohen galvanischen Polarisation bei dem Dielektrikum Selen. Die Entdeckung dieser hohen Polarisation machte ich vor ca. 34 Jahren[3]. Es handelte sich damals um die feste lichtempfindliche Selenzelle, bei der bis dahin vermutet wurde, daß es sich bei der Belichtung um die Änderung des Ohmschen Widerstandes handelt. Demgegenüber stellte ich damals die Frage (*l.c.*): «Wenn ich nun die Behauptung aufstellen würde, daß es keine Widerstandsänderung bei der Belichtung der Selenzelle gibt, sondern es sich lediglich um eine galvanische Polarisation bei der festen lichtempfindlichen Selenzelle handelt, die durch Belichtung eine Änderung erfährt, könnte man diese Behauptung widerlegen?» Weil es sich hier um rasch abklingende Polarisationen handelt, arbeitete ich mit einem rotierenden Kommutator, der es erlaubte, die Selenzelle 1000–2000mal pro Sekunde mit einer Stromquelle zu verbinden und nach der Unterbrechung dieses Stromkreises dieselbe an eine Meßvorrichtung anzuschließen! Und ich erhielt bei der verdunkelten Selenzelle: beim Anlegen von 4 Volt an die Selenquelle eine Polarisation von 2,1 V, beim Anlegen von 6 V eine Polarisation von 3,2 V und beim Anlegen von 12 V eine galvanische Polarisation von 5,6 V! Beim Belichten der Selenzelle sank die Polarisation von 5,6 V auf 1,0 V; nach und nach stieg aber die Polarisation der offenen Selenzelle von 1,0 V auf 2,2 V. Wie bereits oben erwähnt wurde, werden Versuche mit zwei Dielektrika: z. B. Metallelektrode/Selen/Zwischenschicht Glas oder eine Metallplatte/Öl/Metallelektrode es ergeben, ob die hohe Polarisation an der Selenanode oder an der Selenkathode auftritt.

*Fall 4.* Das Dielektrikum als Depolarisator. Die Einheit der Kapazität ist 1 Farad. Diese Kapazität hat ein in der Luft befindlicher Kondensator, wenn bei seiner Aufladung mit 1 Coulomb seine Potentialdifferenz um 1 V steigt. Bringen wir nun zwischen seinen Platten ein solches Dielektrikum, dessen Dielektrizitätskonstante 2 ist, so wird er bei Aufladung mit 2 Coulomb die Potentialdifferenz 1 V besitzen. Nun ist es, wie man bald sehen wird, gelungen, Dielektrika mit einer enorm hohen Dielektrizitätskonstante 100000 zu entdecken! Das hat zu bedeuten, daß wenn wir ein derartiges Dielektrikum in den Einheitskondensator bringen werden, seine Potentialdifferenz erst dann um 1 V steigen wird, wenn wir ihn mit 100000 Coulomb aufladen würden! Um diese phantastische Energieaufnahme zu erklären, taugen weder Vorstellungen von der «dynamischen Dielektrizitätskonstante», die von der Wellenlänge abhängig sein soll («Dispersion»), noch Hypothesen von permanenten und influenzierten Dipolen sowie keine weiteren Hypothesen, außer wenn man annimmt, daß hier die elektrische Energie vermittels des Überganges in chemische Energie aufgespeichert wird, so wie es z. B. in dem Bleiakkumulator der Fall ist. Derartige Dielektrizitätskonstanten haben die Forscher B. Kurtschatov und J. Kurtschatov bei Seignettesalz bei –15 °C und bei ca. 25 °C gefunden, und besonders haben die Forscher Zeleny und Valasek bei höheren Frequenzen Dielektrizitätskonstanten bis zu $10^5$ festgestellt!

Wie könnten derartige Dielektrizitätskonstanten zustande kommen? Bleibt man auf dem Standpunkt der Analogie zwischen einem Dielektrikum und einem passiven Metall, so könnten diese enorm hohen Dielektrizitätskonstanten so gedacht werden, daß der negative Stromstoß des Wechselstromes diejenige Aktivierung des passiven Zustandes bewirkt, bei der der darauffolgende anodische Stromstoß eine hochaktive Elektrode vorfindet, die also *bei kleiner Polarisation* große Energiemengen aufzunehmen imstande ist. Diese Erscheinung findet auch bei dem passivsten aller Metalle, also sogar bei einer Pt-Anode, ihren Ausdruck und wird als Kurzschlußeffekt bezeichnet[4]. Einer Pt-Anode wurde ein kurzer anodischer Stromstoß erteilt und der Verlauf der Polarisation wurde in Abhängigkeit von der Zeit oszillographisch aufgenommen, wobei als Hilfs- oder Vergleichselektrode die Pt/J/KJ/Tonzelle-Elektrode verwendet wurde. Daraufhin wurde durch eine (*l.c.*) näher beschriebene Anordnung die Pt-Anode mit der Vergleichselektrode für kurze Zeit kurzgeschlossen. Und es ergab sich: In Abb. 1 bedeuten: *A* das Gleichgewichtspotential

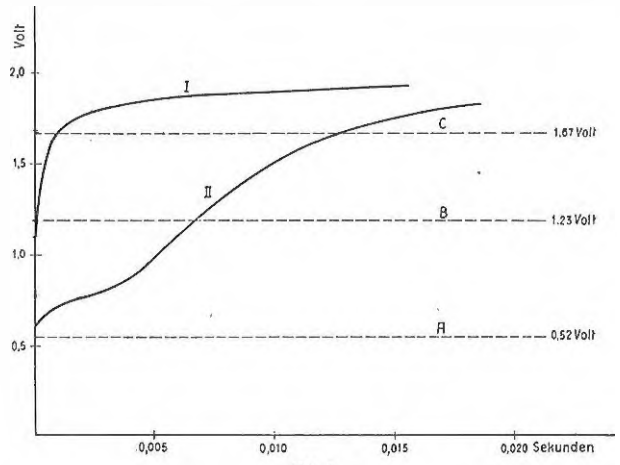



*Abb. 1*

der Jodelektrode der $H_2$-Elektrode gegenüber, die also in diesem Diagramm als Bezugssystem gewählt wurde. Die Gerade *B* stellt das entsprechende Gleichgewichtspotential der Knallgaskette dar, während die Gerade *C* die sogenannte Zersetzungsspannung 1,67 V darstellt. Die Kurve I stellt den normalen Verlauf der Polarisation der Pt-Anode dar; man sieht, daß sie in äußerst kurzer Zeit das Gleichgewichtspotential der Knallgaskette sowie das Potential der Zersetzungsspannung durchschreitet und strebt bei der gegebenen Stromdichte von 0,1 Amp. pro cm² ihrem asymptotischen Wert zu. Die Kurve II stellt die Zeitabhängigkeit der Polarisation dar, nach dem die Pt-Anode für kurze Zeit geschlossen wurde. Man sieht, daß, bevor die Polarisation ihren hohen Wert anstrebt, sie einen Wendepunkt

[1] Literatur darüber siehe bei Reichinstein, Chimia *3*, 147 (1949).

[2] Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. I, S. 234 (1918).

[3] Siehe Reichinstein, Z. wiss. Photogr. *17*, 16 (1917), sowie Naturwiss. *30*, 685 (1930).

[4] Siehe Reichinstein, Z. Elektrochem. *17*, 89 (1911); *ibid.* *19*, 672 (1913).

durchläuft, der aber erst bei 0,004 Sekunden nach dem Beginn der Polarisation einsetzt. Zuvor aber, d. h. während 0,004 Sekunden, vollzieht sich der Stromdurchgang bei niedrigen Polarisationswerten. Wichtig ist, daß, um diesen hochaktiven Zustand zu erreichen, es nicht einmal notwendig ist, das Potential der Pt-Elektrode zuvor z. B. auf das Gleichgewichtspotential der $H_2$-Elektrode herunterzudrücken, es genügt vielmehr dazu schon das Herunterdrücken (durch Kurzschluß) auf das Potential der Jodelektrode; mit anderen Worten: schon das Herunterdrücken auf ca. 0,7 V unterhalb des reversiblen Potentials der $O_2$-Elektrode von Atmosphärendruck aktiviert sich die Pt-Elektrode vollständig! Im vorliegenden Falle der Messung der Dielektrizitätskonstante von Seignettesalz mit Wechselstrom ist es der negative Stromstoß des Wechselstromes, der das Dielektrikum aus dem passiven Zustand in den hochaktiven Zustand überführt (falls es sich um Passivität an der Kathode handelt, besorgt der positive Stromstoß die Aktivierung). Dann läßt sich aber ohne weiteres die Frage beantworten, wie es zustandekommt, daß z. B. bei der Temperatur ca. −15°C (Abb. 2) die Dielektrizitätskonstante so hoch ansteigt. Offenbar handelt es sich bei dieser Temperatur um einen solchen Zustand, bei dem es sich um eine große Aufnahme der Strommenge handelt, und zwar bei sehr geringem Potentialanstieg.

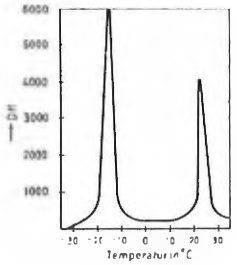



*Abb. 2*

Außer dieser Bedingung (sie möge kurz als «Aktivierungsbedingung» bezeichnet werden), muß es sich offenbar im vorliegenden Falle bei −15°C um den Übergang einer polaren Isomerie in die entgegengesetzte handeln, und wir befinden uns bei −15°C an der Temperaturgrenze beider Isomerien, was z. B. beim HCl bei den Temperaturen 190 abs. und 98 abs. der Fall ist[6]. Um diese «Temperaturbedingung» plausibel zu machen, benütze ich die folgende Analogie: Wäre die Kristallisation des Wassers und die Auflösung des Eises ein reversibler und ohne chemische Trägheit verlaufender Vorgang, dann könnten wir bei 0°C mit äußerst geringer Temperaturänderung (d. h. mit äußerst geringer Wärmeenergie) das ganze Wasser einmal in Eis und ein anderes Mal in Wasser verwandeln.

Außer diesen zwei Bedingungen muß noch gleichzeitig die folgende Bedingung erfüllt werden, um große Dielektrizitätskonstanten zu erhalten: Es muß sich um einen Stoff handeln, bei dem gleichzeitig in beträchtlichen Mengen beide polaren Isomerien vorliegen; das ist z. B. nicht der Fall bei den tertiären phosphorsauren Salzen, bei denen so gut wie die gesamte Phosphorsäure in Form der echten Säure vorliegt[6]. Dagegen ist das der Fall bei dem primären Kaliumphosphat. Und tatsächlich ist es Scherrer und Busch gelungen nachzuweisen, daß dieser einfache Stoff die Eigenschaften der Seignette-Elektrizität aufweist. Diese sehr wichtige Entdeckung haben die genannten Forscher im Jahre 1935 gemacht und zuerst als eine «kurze Originalmitteilung» veröffentlicht[7]. Die genannte Bedingung möge kurz als «die Pufferbedingung der Seignette-Elektrizität» bezeichnet werden. Um diese Bedingung zu erklären, benutze ich als Analogie das Verhalten eines Gleichgewichtspotentials, z. B. desjenigen der Ferro-Ferri-Elektrode in wäßriger Lösung: Die mathematische Formulierung des Gleichgewichtspotentials dieser Elektrode führt zu einer Gleichung, die ein Additionsglied enthält, bei dem es sich um einen Logarithmus eines Bruches handelt. Dieser Bruch enthält im Zähler die Konzentration der Ferroionen und im Nenner diejenige der Ferriionen. Ist z. B. die Konzentration der Ferroionen sehr klein, so führt der Durchgang einer geringen Strommenge entweder zu einer prozentuell sehr erheblichen Steigerung dieser kleinen Konzentration oder zu einer prozentuell sehr erheblichen Verkleinerung dieser Konzentration. Somit kann es sich dabei nicht um die oben erwähnte Bedingung des sehr geringen Potentialanstieges handeln. Dagegen ist diese Bedingung erfüllt, wenn beide Ionenarten in beträchtlichen Konzentrationen vorliegen.

Vom Gesichtspunkt dieser drei Bedingungen kann man hohe Dielektrizitätskonstanten bei den folgenden Stoffen erwarten: Nitrile, Acetessigester, Dibenzoylaceton, Isophenylnitrometan, Chlorwasserstoff u. a.[8] Autoreferat

[5] Siehe Reichinstein, *Das Problem der chemischen Affinität*, S. 373 und 386, Anhang zum Buche Reichinsteins, *Das Problem des Alterns*, 2. Auflage, Zürich 1940 (unten kurz als «Affinität» bezeichnet).

[6] Siehe Reichinstein, *Affinität*, S. 389.

[7] Siehe Naturwiss. *23*, 737 (1935); vgl. weiter: Reichinstein, *Affinität*, S. 390 ff.

[8] Siehe Reichinstein, *Affinität*, S. 385 f.

W. Feitknecht und P. Graf (Bern), *Die Lösungsgeschwindigkeit von Nickeloxyd in verdünnter Säure*

Die Ursachen der Korrosionsfestigkeit von Nickel sind bis heute noch wenig geklärt. Nickel ist nicht sehr edel, zeichnet sich aber durch eine hohe Überspannung bei der elektrolytischen Auflösung und Abscheidung aus. Häufig kommt die Korrosionsfestigkeit eines Metalles daher, daß es sich an Luft mit einem sehr schwerlöslichen Oxyd überzieht. Aus der freien Energie des Nickeloxydes ergibt sich, daß es in verdünnter Säure sehr leicht löslich sein sollte. Aus Korrosionsversuchen mit Nickel in Salzsäuredämpfen war geschlossen worden, daß die *Lösungsgeschwindigkeit* in Säure sehr klein sein muß.

Um diese Vermutung zu prüfen, haben wir Versuche über die Lösungsgeschwindigkeit von Nickeloxyd durchgeführt. Wir haben uns dabei eines Verfahrens bedient, das Prior und Evans[1] zur Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit von $\alpha Fe_2O_3$ benutzten. Nickeloxyd, hergestellt durch Glühen von Nickelhydroxyd bei verschiedener Temperatur, wurde bei 25° während einer bestimmten Zeit mit HCl bestimmter Konzentration geschüttelt und die in Lösung gegangene Menge Nickel bestimmt.

Die Bildung von Nickeloxyd beginnt bei der Zersetzung des Hydroxyds bei 200°. Zwischen 200° und 300° findet eine teilweise Zersetzung des Wassers unter gleichzeitiger Bildung von dreiwertigem Nickel statt. Das bei tiefer Temperatur gebildete Nickeloxyd ist sehr fein kristallin, die Mikrokriställchen sind zu größern würfelförmigen Sekundärteilchen aggregiert. Bei erhöhter Temperatur findet eine Rekristallisation statt, und die Sekundärteilchen werden schließlich zu Einkristallen.

Das bei tiefer Temperatur erhaltene Nickeloxyd, besonders bei erhöhtem Gehalt an dreiwertigem Nickel, ist wesentlich aktiver und löst sich rascher als das bei hoher Temperatur erhaltene. Die Lösungsgeschwindigkeit nimmt mit der Zeit ab, da zuerst die kleinen Mengen aktiver Anteile reagieren und sich der inaktivere Rest langsamer löst. Auf Grund elektronenmikroskopischer Untersuchungen ergibt sich, daß dabei bei tiefgeglühten Präparaten die würfelförmigen Sekundärteilchen zerfallen, bei hochgeglühten die Oberfläche der Kriställchen aufgerauht wird.

Ein Vergleich der Lösungsgeschwindigkeit von bei gleicher Temperatur hergestellten Präparaten von $\alpha Fe_2O_3$, NiO und CuO ergibt ein Verhältnis von ca. 1 : 10 : 450. Nickeloxyd löst sich demnach unter sonst gleichen Bedingungen fast 50mal

[1] J. Chem. Soc. *1949*, 3330.

langsamer als Kupferoxyd, obschon seine Löslichkeit bei einem gegebenen *p*H $10^5$mal größer ist.

Die kleine Lösungsgeschwindigkeit wird darauf zurückgeführt, daß die Bildung und Lösung der Ni–O-Bindung stark gehemmt ist. Die Hemmung dieser Reaktion ist die Ursache, daß die Ablösung der Ni-Ionen aus dem Oxydgitter und ihre Hydratation, ferner aber auch die Dehydratation der Nickelionen einer großen Aktivierungsenergie bedarf. Diese bedingt auch die eingangs erwähnte Überspannung bei der Auflösung und Abscheidung von Nickel. Kleine Lösungsgeschwindigkeit des Oxyds und Überspannung des Metalls haben demnach eine gemeinsame Wurzel und dürften beide für die Korrosionsfestigkeit des Nickels verantwortlich sein. Autoreferat

K. Leu (London/Bern), *Zum Einfluß der kristallographischen Natur des ersten Korrosionsproduktes auf den weitern Verlauf des Angriffes*

Wird eine metallische Oberfläche in trockenem oder nassem Zustande einem chemischen Angriffe ausgesetzt, so bildet sich sehr rasch ein das Metall bedeckender Film. Je nach Versuchsbedingungen kann nun dieser Film aus Oxyd, Hydroxyd, normalem oder basischem Salz bestehen.

Besteht dieser Film aus locker gepacktem Material, so vermag er die Metalloberfläche vor einem Weiterangriff nicht zu schützen. Filme aus dicht gepacktem Material hingegen gewähren weitgehenden Schutz. Doch auch diese haben unterschiedlich schützende Wirkung je nach Struktur und Orientierung zum Grundmetall.

Mit Hilfe der Elektronenbeugung wurde die Bildung des ersten Oxydfilmes vom Gesichtspunkte der kristallographischen Natur aus näher untersucht. Bei der thermischen Oxydation von elektrolytisch polierten Cu-, Fe-, Zn-, Al-Einkristallflächen bildet sich bei Zimmertemperatur und bis hinauf zu einer charakteristischen Temperatur ein amorpher Oxydfilm, während oberhalb dieser ein feinkristalliner Film aufwächst. Der feinkristalline Oxydfilm kann in vielen Fällen epitaktisch aufwachsen, sofern eine diesbezügliche Beziehung zum Grundmetall besteht. Die charakteristische Temperatur ist für Kupfer zwischen 135 °C und 145 °C ((110)-Fläche: 135 °C; (111)-Fläche: 140 °C; (100)-Fläche: 145 °C), für Eisen bei ca. 180 °C, für Zink bei ca. 200 °C und für Aluminium bei ca. 600 °C.

Das Wachstum der Oxydfilme[1] erfolgt unterhalb der charakteristischen Temperatur nach einem logarithmischen Gesetze, während es oberhalb derselben nach einem parabolischen Gesetze erfolgt. Die kristallographische Natur des initialen Oxydfilmes kann somit zur Erklärung der Gesetze der Oxydation herangezogen werden.

Eine Ausnahme macht jedoch die Zinkspaltfläche (Basisfläche). Bei Zimmertemperatur wächst auf dieser ein monomolekularer Film von pseudomorphem Zinkoxyd auf, welcher einen Weiterangriff vollkommen verhindert.

Ein pseudomorpher Oxydfilm schützt also eine Einkristallfläche vollkommen vor einem Weiterangriff. Ein amorpher Oxydfilm gewährt guten Schutz. Kristalline Filme bieten geringeren Schutz, da der Sauerstoff entlang der Kristallitgrenzen des Oxydes zum noch nicht umgesetzten Metall gelangen kann. Den geringsten Schutz gewähren epitaktische Filme.

In analoger Weise konnte bei der Korrosion von Kupfer in wäßrigen Elektrolytlösungen der Einfluß der kristallographischen Natur des ersten Korrosionsproduktes auf den weitern Verlauf des Angriffes festgestellt werden.

Die Untersuchungen, die durch ein Stipendium aus der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie ermöglicht wurden, werden weitergeführt. Autoreferat

[1] Betreffend Gesetze der Oxydation siehe U. R. Evans, *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*, 2nd Ed. 1946.

R. Marbet und A. Winterstein (Basel), *Zur Kenntnis der Heparine*

Die chemische Erforschung der hochmolekularen Hexuronsäure-Aminozucker-Verbindungen, die zur Reihe der Mucopolysaccharide zu zählen sind, hat in den letzten Jahren dank der Arbeiten von K. H. Meyer[1], Karl Meyer[2], Schubert[3], Einbinden[4], Jorpes[5] u. a. wesentliche Fortschritte gezeitigt. Der Impuls für die intensivere Bearbeitung dieser Naturstoffe geht aus von der rasch sich mehrenden Erkenntnis über deren große physiologische Bedeutung. Als Grundsubstanzen spielen sie offenbar eine große Rolle im Rheuma- und Arteriosklerose-Problem. Als Polyschwefelsäureester (Heparine) greifen sie in den Blutgerinnungsmechanismus ein.

Unsere eigenen Arbeiten beziehen sich zunächst auf Mucopolysaccharid-Schwefelsäureester mit blutgerinnungshemmender Wirkung, greifen jedoch auch über auf das Problem der eigentlichen Grundsubstanzen.

Die Untersuchungen über Nebenprodukte der Heparinfabrikation ergaben, daß in diesen eine ganze Reihe von noch unbekannten Aminozucker-Hexuronsäure-Verbindungen enthalten sind. Besonderes Interesse beansprucht eine Verbindung, die wir als $\beta$-Heparin bezeichnen. Das $\beta$-Heparin besitzt die gleiche Bruttoformel und ist aus den gleichen Bausteinen zusammengesetzt wie die Chondroitinschwefelsäure aus Knorpeln, unterscheidet sich jedoch von letzterer durch die gerinnungshemmende Aktivität. Bezüglich der biologischen Wirksamkeit ist die neu aufgefundene Verbindung zu den Heparinen zu zählen, während sie bezüglich der chemischen Natur zu den Chondroitinschwefelsäuren zu rechnen ist.

Die hohe blutgerinnungshemmende Wirkung des $\beta$-Heparins läßt sich mit den uns zurzeit bekannten Tatsachen über Konstitution und Wirkung in dieser Körperklasse nicht erklären. Wir neigen zur Annahme, daß die verschiedene biologische Aktivität der Chondroitinschwefelsäuren (Knorpel CHS = 0 I.E. $\beta$-Heparin aus Rindslungen = 36 I.E./mg, $\beta$-Heparin aus Schafslungen = 70 I. E. / mg) auf Unterschiede im strukturellen Feinbau dieser Moleküle zurückzuführen ist.

In nachfolgender Tabelle geben wir eine Übersicht über die bis jetzt bekannten Heparine bzw. Chondroitinschwefelsäuren (siehe hiezu Karl Meyer[2]).

| *Mucoitinschwefelsäureester* | | | |
|---|---|---|---|
| | $\alpha$-Heparin aus Lunge $[\alpha]_D = +50°$ I. E./mg | $\beta$-Heparin aus Lunge $[\alpha]_D = -60°$ I. E./mg | $\alpha$-Heparin aus Leber $[\alpha]_D = +50°$ I. E./mg |
| Rind . . . . | 130 | 36 | 110—160 |
| Schaf . . . . | 86 | 70 | 130 |
| Hund . . . . | 240 | — | 280 |
| Pferd . . . . | 80 | — | 119 |
| Katze . . . . | 90 | — | 117 |
| Schwein . . . | 56 | — | — |

| | | |
|---|---|---|
| Heparinmonoschwefelsäure aus Rindslungen | | ca. 16 I. E./mg |
| Chondroitinschwefelsäure | A aus Knorpel | $[\alpha]_D = -30°$ |
| " | B aus Haut | $[\alpha]_D = -50°$ |
| " | C aus Sehnen | $[\alpha]_D = -20°$ |

[1] K. H. Meyer und Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta *31*, 1400 (1948); Experientia *6*, 186 (1950).

[2] Karl Meyer, Sciences *113*, 596 (1951).

[3] M. Schubert und J. Einbinder, J. Clin. Invest. *30*, 673 (1951).

[4] J. Einbinder, J. Biol. Chem. *185*, 725 (1950).

[5] J. E. Jorpes, J. Biol. Chem. *183*, 607 (1950).

Wir stellen fest, daß uns die Forschung der letzten Jahre zur Erkenntnis geführt hat, nicht mehr von *einem* Heparin oder einer Chondroitinschwefelsäure zu sprechen. Es handelt sich vielmehr um eine größere Klasse von Naturstoffen, die sich – bei ähnlicher Konstitution der einzelnen Vertreter – stark in ihrer biologischen Wirksamkeit voneinander unterscheiden. Autoreferat

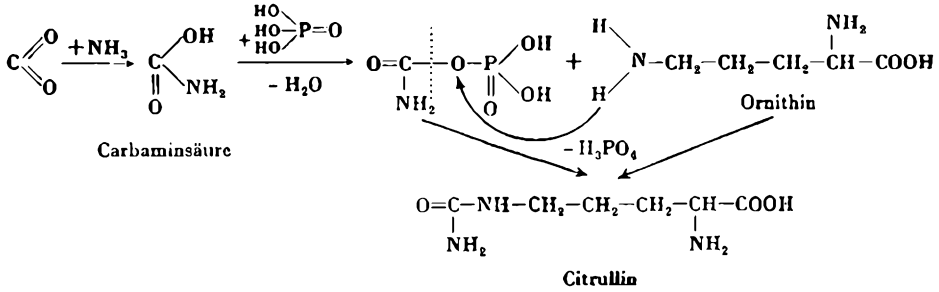
G. WOKER (Bern), *Zur Theorie der Harnstoffbildung | Das Ornithin als Biokatalysator*

Den Rahmen für die ungeheure Mannigfaltigkeit der ineinandergreifenden Zwischenreaktionen, deren Resultat die biologische Harnstoffsynthese darstellt, bildet wohl noch heute die über die Stufen Carbaminsäure, Citrullin, Arginin, Isoharnstoff, Harnstoff verlaufende Reaktionsfolge, in der das Ornithin als echter Biokatalysator im Verlauf der Reaktion regeneriert wird.

Der Ablauf dieser Reaktionsfolge ist jedoch, wie LEUTHARDT und Mitarbeiter gefunden haben, von der in den Mitochondrien der Leberzellen verankerten fermentativen Adenylsäurephosphorylierung zu Adenosintriphosphat abhängig, die ihrerseits nur vor sich gehen kann, wenn ein im Getriebe der oxydoreduktiven Fermentprozesse, mit denen die Phosphorylierung gekoppelt ist, dehydrierbares Substrat die notwendige Energie zur Verfügung stellt.

Das gebildete Adenosintriphosphat vermag nun in der Weise in den Prozeß der Harnstoffsynthese einzugreifen, daß es wie beim Kohlehydrataufbau und wahrscheinlich auch bei den biologischen Polypeptidsynthesen unbeständige Zwischenstufen phosphoryliert, sie damit aus dem Gleichgewicht entfernt und hierdurch die reversible Reaktionsbahn zwingt, im synthetischen Sinne zu verlaufen.

Wie sich die Citrullinbildung über phosphorylierte Zwischenprodukte vollziehen kann, wird dann, unter Berücksichtigung der Untersuchungen von LEUTHARDT, auf verschiedenen Wegen durchgeführt. Im einfachsten Fall, der direkten Citrullinbildung, kann dieselbe, ausgehend von der Carbaminsäure, folgendermaßen formuliert werden:




Ferner wird die direkte Anlagerung von Ornithin an $CO_2$ ins Auge gefaßt, das Additionsprodukt durch Phosphorylierung festgelegt und durch Reaktion mit Glutamin in Phosphorsäure, Citrullin und Glutaminsäure zerlegt.

Der weitere Weg vom Citrullin zum Arginin dürfte nach der Transaminierungsreaktion von BORSOOK und DUBNOFF erfolgen. Autoreferat

## Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

### Generalversammlung vom 28. September 1951

Auf der am 28. September in Montreux abgehaltenen 71. Generalversammlung gab der Vorsitzende, Dr. A. WILHELM (Basel), in seiner Präsidialansprache einen Überblick über die Vereinstätigkeit. Er behandelte unter anderem folgende Punkte: Alkoholpreis der Eidgenössischen Alkoholverwaltung; Nationalfonds zur Förderung der Grundlagenforschung; Patentgesetz und Patentgerichtshof; Verschiebung der Rohstoffbasis zugunsten der Erdölprodukte; Standortsbenachteiligung unserer Industrie; Nationalismen in Frankreich, England usw. Er wies eindringlich auf die Notwendigkeit hin, die chemischen Fabriken zu modernisieren und die Kraftwerke auszubauen, die unseren fast einzigen nationalen Rohstoff liefern. Dieser Erneuerungsprozeß ist in vollem Gange. Die Zusammenarbeit unserer verschiedenen Hauptindustrien, gegenseitiges Verständnis und gesunder Optimismus sind unsere größten Aktivposten im bevorstehenden Konkurrenzkampf auf internationalem Boden.

Nach Beendigung der üblichen Vereinsgeschäfte wurde der Bericht von Prof. KARRER über die Tätigkeit der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie von Herrn STREULI verlesen. Die Stiftung hat im Wintersemester 1950/51 zwölf und im Sommersemester 1951 sechzehn Stipendiaten unterstützt. Von diesen arbeitete die Mehrzahl im Ausland. Die Tendenz der Stipendiaten, zur Vervollkommnung ihrer Ausbildung andere, und vor allem ausländische Hochschulen aufzusuchen, wird vom Vorstand der Stiftung aufs kräftigste unterstützt, da nur auf diesem Wege der Zweck der Stiftung, die Stipendiaten in neue Arbeitskreise einzuführen und ihnen eine möglichst breite Ausbildung zu ermöglichen, erreicht werden kann.

Die Entwicklung der Lebenskosten in manchen Ländern haben dazu geführt, daß dort die Stipendien zur Bestreitung des Lebensunterhaltes kaum mehr ausreichen. Eine Anpassung der Stipendienbeträge wird notwendig werden. In manchen Fällen ist sie bereits erfolgt, speziell bei Kandidaten, welche in den USA arbeiten.

Im Stiftungsrat, der dieses Jahr statutengemäß neu gewählt werden mußte, haben sich folgende Mutationen ergeben. Donatorenvertreter: Dr. A. RHEINER und Dr. A. KREBSER an Stelle der zurücktretenden Dres. LEEMANN und HARTMANN-KOECHLIN, Hochschulvertreter Prof. Dr. A. PLATTNER (ETH) an Stelle von Prof. Dr. L. RUZICKA.

Die Jahresrechnung wies neben dem Stiftungskapital von Fr. 170000.– einen Stipendien- und Betriebsfonds von Fr. 396068.15 auf. Einnahmen Fr. 85119.60, Ausgaben Fr. 82867.20. Einer im April 1951 durchgeführte Aktion zur Erlangung neuer Stifterbeiträge war ein voller Erfolg beschieden.

Seit Beginn ihrer Tätigkeit hat die Stiftung bisher dreiundfünfzig Kandidaten unterstützt, manche während zweier Jahre, einige auch länger. Dreißig dieser Stipendiaten haben ihre Ausbildungszeit im Ausland verbracht.

Sodann berichtete Professor A. STOLL (Basel) über die Tätigkeit des Verbandes der schweizerischen chemischen Gesellschaften. Letzterer hat vor allem die Aufgabe, die schweizerischen Beziehungen zu den ausländischen chemischen Organisationen zu betreuen. Dieses Mal ging es um den im September in New York und Washington abgehaltenen Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie, sowie um die Ermöglichung und Finanzierung einer Anzahl von Kongreßreisen nach den Vereinigten Staaten. Ferner war die Rede von dem bevorstehenden Beitritt des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und von einer damit verbundenen Statutenrevision. Bei dieser Gelegenheit soll auch der deutsche Name des Verbandes schweizerischer chemischer Gesellschaften abgeändert bzw. der französischen Bezeichnung «Conseil des sociétés chimiques suisse» angepaßt werden, da die bisherige deutsche Bezeichnung zu Mißverständnissen Anlaß gegeben hat.

Anschließend sprach Fürsprech H. SCHAFFNER, der Delegierte für Handelsverträge, über «Aktuelle handelspolitische

Probleme». Der Vortragende beschränkte sich prinzipiell auf drei Probleme: 1. die Anpassung unserer Handelspolitik an die Europäische Zahlungsunion, 2. aktuelle Zollpolitik und 3. handelspolitische Auswirkungen der Ost-West-Politik.

Am folgenden Tage fand auf Einladung der mit der chemischen Industrie (Lonza) eng verbundenen Salanfe S.A. eine Besichtigung der Kraftwerksbauten auf der Alp Salanfe (Wallis) statt.

E. Herzog

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

*Die silicatischen Tonminerale.* Von K. Jasmund. 142 Seiten. Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1951. Geheftet DM 15.80. – Die wertvolle Monographie, die sich mit den silicatischen Tonmineralien befaßt, ist für jeden, der sich mit diesen Mineralien abzugeben hat, eine ausgezeichnete Hilfe und ein Nachschlagewerk, das ihn auf die Originalliteratur verweisen kann. Wer sich mit diesen Materialien befassen will, ohne auf Einzelheiten einzugehen, findet in dieser Monographie alles Wissenswerte in kurzen Zügen zusammengefaßt. Um kurz auf den Inhalt einzugehen, sei folgendes gesagt: Das Buch ist sehr gut gegliedert und die wesentlichen Kapitel sind in den vorhergehenden so vorbereitet, daß auch dem Nichtfachmann oder Studierenden die spezielle Beschreibung der Tonmineralien leicht verständlich wird. So sind in den ersten Kapiteln Untersuchung, Aufbau, Eigenschaften der Tonmineralien beschrieben, und zwar wird darin nur auf das Allerwesentlichste eingegangen, auf eine Art und Weise, die einer allgemeinen Übersicht gleichkommt. Dabei ist aber der Literaturnachweis nicht vergessen worden. Im weitern beschreibt der Verfasser sodann die Tonmineralien, und zwar – wie er selbst im Vorwort sagt – mit dem Hauptgewicht auf dem Gitterbau. Hier sind denn auch alle möglichen Daten und aus einem großen Teil der Literatur zusammengetragen. Das Buch ist rein wissenschaftlich und vielleicht für denjenigen, der sich in der Praxis mit diesen Mineralien befassen muß, ein wenig zu hoch gegriffen, obgleich auch für ihn darin viele wissenswerte Angaben zu finden sind. Für alle diejenigen aber, die sich mit der Erforschung der Tonmineralien abzugeben haben, ist das Buch unentbehrlich.

W. Hürlimann

*Fluorine Chemistry.* Volume I. Herausgegeben von J. H. Simons. 615 Seiten. Academic Press, Inc., Publishers, New York 1950. $ 12.00. – Simons *Fluorine Chemistry* ist ein Sammelwerk mit Beiträgen von fünfzehn Spezialisten aus Wissenschaft und Industrie. Der Umstand, daß es sich bei diesem Werk um den ersten Band handelt, läßt darauf schließen, daß der Fluorchemie eine weitere große Entwicklung bevorsteht. Die anorganischen Fluoride werden in flüchtige und nichtflüchtige Verbindungen eingeteilt. Ein ausführlicher Literaturnachweis ergänzt die kurz gefaßte Behandlung des Stoffes. Besonders gut werden die Herstellungsmethoden und Eigenschaften behandelt. Der Verwendung der Fluorverbindungen in der Glasindustrie und Keramik ist ein besonderes Kapitel gewidmet. Je ein weiteres Kapitel befaßt sich mit den Halogenfluoriden, den Borfluoriden und dem Fluorwasserstoff. Die katalytischen Eigenschaften von Bortrifluorid und Fluorwasserstoff werden besonders eingehend behandelt. Ein besonderes ausführliches Kapitel behandelt die theoretischen Aspekte der Fluorchemie, wobei Fluor und Fluorwasserstoff im Vordergrund stehen. Die Herstellung von organischen Fluorverbindungen, der Reaktionsmechanismus und die Konstitution werden von mehreren Autoren behandelt. Ferner wird die Herstellung aliphatischer Chlorfluorverbindungen beschrieben und durch ausführliche Tabellen mit den physikalischen Eigenschaften ergänzt. Eine kritische Betrachtung erfährt die Nomenklatur der Fluorkohlenstoffverbindungen und ihrer Derivate. Die Nomenklaturkommission der American Chemical Society hat diese geprüft und gutgeheißen. Das Werk kann jedem Interessenten für Fluorchemie empfohlen werden.

P. Urech

*Der kolloide Aufbau der lebenden Substanz.* Von M. H. Fischer und W. J. Suer. IV + 85 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1951. Geheftet DM 6.–. – In diesem Büchlein wird die Ansicht begründet, daß Protoplasma nicht eine verdünnte Lösung, sondern im wesentlichen ein Proteinhydrat ist, das kein freies, sondern nur gebundenes Wasser (bis zu 80 %) enthält. Unter diesen physiologischen Bedingungen bildet sich ein System Base-Protein-Säure, das in wässeriger Lösung nicht möglich wäre. Es wurde gefunden, daß solche Hydrate ebenso wie andere gute Lösungsmittel für Stoffe sind, die in Wasser wenig oder gar nicht löslich sind, wie Ester, Fette, verschiedene Kohlenwasserstoffe und Narkotika. Auf diesen Voraussetzungen werden die Fettbindung durch Protoplasma (ohne daß man es nötig hat, die Mitwirkung von Lipoiden anzunehmen), Verdauung und Aufbau (Synthese), die Proteinate als Fermente (die ja gewöhnlich aus Proteinen bestehen), die Cholesterin-Steinbildung in den Gallengängen (deren eigentliches Problem die «Löslichkeit» der «Fette» in kolloiden Hydraten darstellt) und das Protoplasma als autoxydatives System (das mit einem «trocknenden» Öl verglichen wird, welches als Film ausgestrichen ein festes Harz ergibt, wobei zuerst Aufnahme von Sauerstoff und dann Abgabe von Kohlenstoffdioxyd erfolgt, wie bei der «Atmung») behandelt.

Ch. Schweizer

*The Pectic Substances.* Von Z. I. Kertesz. 628 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York und London 1951. Gebunden $ 13.50. – Die Pektinstoffe besitzen eine universelle Verbreitung in den Zellmembranen höherer Pflanzen. Technisch werden sie vor allem aus Citrus- und Apfeltrestern, eventuell auch aus Zuckerrübenschnitzeln, Sonnenblumenkörben und Sisalabfällen gewonnen. In den letzten Jahren haben sich besonders amerikanische Chemiker und Technologen mit diesen hochpolymeren Verbindungen befaßt. Die zahlreichen Publikationen stammen vor allem aus den Laboratorien des U.S. Department of Agriculture, einiger landwirtschaftlicher Versuchsstationen und der Pektinindustrie. Z. I. Kertesz, der Verfasser der vorliegenden, umfangreichen Monographie, arbeitet selbst an der New York State Agricultural Experiment Station, Geneva, erfolgreich auf diesem Gebiete. Zunächst wird die Chemie und Analyse der Pektine ausführlich besprochen. Wertvoll sind hier die zahlreichen Tabellen und Figuren und die klaren, im Kleindruck eingeschalteten Arbeitsvorschriften zur Isolierung, Reinigung, Charakterisierung und qualitativen und quantitativen Bestimmung. Die technische Bewertung von Pektinpräparaten durch Gelfestigkeits-, Viskositätsmessungen usw. wird im Kapitel über Pektinfabrikation behandelt. Vorher finden sich noch sehr sachgemäße Darstellungen über das Vorkommen der Pektine und die Pektinenzyme. Im Schlußkapitel werden die vielen Anwendungen der Pektine, besonders in der Lebensmittelindustrie, erörtert. Hochveresterte Pektine werden vor allem als Geliermittel für Konfitüren, niederveresterte Pektine mehr und mehr zur Gewinnung zuckerarmer Gele benutzt. Kertesz berücksichtigt das umfangreiche, moderne Schrifttum ausgiebig, neben dem amerikanischen ebenfalls das europäische, wenn auch nicht so vollständig. Die Eigenschaften der Pektinstoffe werden leider etwas kurz besprochen. So wäre etwa eine eingehendere Diskussion der Gelierung wünschenswert gewesen, besonders da das Pektin Namen und Bedeutung seinem Geliervermögen verdankt. Zu bedauern ist, daß physikalisch-chemische Be-

trachtungen (Dissoziation, Kinetik der Verseifung und des Abbaus der Makromoleküle) fast völlig fehlen. Das mit Sachkenntnis und Kritik geschriebene Werk wird sicher jedem, der sich mit Pektinstoffen befaßt, nützlich, ja unersetzlich sein.
H. DEUEL

*Chemische Textilfasern, Filme und Folien.* Herausgegeben von R. PUMMERER. Lieferung 1, 160 Seiten. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1951. Geheftet DM 20.–. – In diesem Werk, das in etwa sieben bis acht Lieferungen zu je 160 Seiten in Abständen von einem bis zwei Monaten unter Mitwirkung zahlreicher Mitarbeiter erscheinen soll, werden Grundlagen und Technologie der eng zusammengehörenden Faser- und Folienstoffe und, soweit hier einschlägig, der Filme, mit Ausschluß der durch Lackierung erzeugten Filme, behandelt. Der historischen Entwicklung entsprechend beginnt die vorliegende erste Lieferung mit der Besprechung der Cellulose und ihrer künstlichen Umformungen zu Faserstoffen. CH. SCHWEIZER

*Autoren-Namen als chemische Begriffe.* Von K. C. WAGNER. 264 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1951. Gebunden DM 14.80. – Was eine FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion ist, ist wohl jedem Chemiker bekannt. Anders dürfte es bei der MOHLERschen Reaktion sein, die wohl nur noch dem Lebensmittelchemiker geläufig ist. Da das Nachschlagen in der Literatur mühsam und zeitraubend ist, besteht die Gefahr, daß man über unbekannte Begriffe hinwegliest. Hier will nun das vorliegende Bändchen Abhilfe schaffen, indem es in alphabetischer Reihenfolge etwa 1500 Begriffe bringt. Diese werden kurz erläutert. Für genauere Angaben wird auf weitere Literatur verwiesen, und zwar nach Möglichkeit auf solche, die in den meisten Fällen leicht zugänglich ist. So wird beispielsweise bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Reaktion unter anderem auch auf das Lehrbuch von KARRER verwiesen. Die Auswahl erfolgte nach dem Gesichtspunkt ihrer wissenschaftlichen und für die Gegenwart noch praktischen Bedeutung. Die alphabetische Anordnung wurde innerhalb folgender vier Gruppen vorgenommen: I. Theorien, Gesetze, Regeln, Gleichungen, Konstanten usw., II. Methoden, Verfahren, Reaktionen, Proben usw., III. Chemikalien, Reagenzien usw. und IV. Apparate, Geräte, Einrichtungen. Eine fortlaufende alphabetische Anordnung hätte vielleicht die Benutzung noch etwas erleichtert. Das sehr gut ausgestattete Büchlein stellt aber die Verwirklichung einer hocherfreulichen Idee dar und dürfte bald in keiner Handbibliothek des Chemikers mehr fehlen. CH. SCHWEIZER

*Enzymatische Analyse.* Von HERMANN STETTER. 210 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1951. Gebunden DM 17.50. – In diesem sehr gut ausgestatteten Buch wurden in verdienstvoller Weise die in der Literatur außergewöhnlich weit verstreuten Nachweis- und Bestimmungsmethoden zusammengetragen, bei denen zur eigentlichen analytischen Operation Fermente benötigt werden. Es wurden nur solche Methoden berücksichtigt, bei welchen vom Organismus (auch Mikroorganismus) losgelöste Enzyme wirksam sind. In einem ersten Abschnitt werden die Verfahren besprochen, bei denen die hohe Spezifität der Fermente im Hinblick auf ihre Substrate die Grundlage der Analyse bildet. Im zweiten Abschnitt wird die enzymatische Effektoranalyse behandelt, d.h. Verfahren, bei denen der zu untersuchende Stoff die Fermentwirkung entweder hemmt oder beschleunigt. Der dritte Abschnitt ist den Fermenten als Indikatoren gewidmet, wie sie namentlich in der Lebensmittelchemie (Erhitzungsnachweis usw.) Anwendung finden. Den Schluß bildet die Beschreibung der Herstellung einiger zur enzymatischen Analyse benötigter Fermentpräparate. Es liegt in der Natur der Sache, daß mit den enzymatischen Analysenmethoden hauptsächlich Naturstoffe erfaßt werden können. CH. SCHWEIZER

## 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. *43*, 2193–294 (1951). – In dieser fünften Reihe von Fortschrittsberichten (4. Reihe siehe Chimia *5*, 67, 1951) wurde erstmals auch ein solcher über Anstrichfarben aufgenommen. Es kann auch von dieser Berichtreihe wieder ein Sonderdruck vom Reprint Department, American Chemical Society, 1155 Sixteenth Street, N.W., Washington 6, D.C., U.S.A., zum Preise von 75 Cents bezogen werden. C.S.

### Allgemeine anorganische Industrien
### Industries inorganiques générales

661.63... *Mischdünger aus Fluorapatit, Salpetersäure, Phosphorsäure und Ammoniak.* E. C. HOUSTON et al., Ind. Eng. Chem. *43*, 2413–8 (1951). – In einem Versuchsbetrieb wurde der Aufschluß von Fluorapatit mit einem Gemisch von Salpeter- und Phosphorsäure vorgenommen:

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 20HNO_3 + 4H_3PO_4 \rightarrow 10Ca(NO_3)_2 + 10H_3PO_4 + 2HF$$

Das entstehende Gemisch wird dann der Behandlung mit Ammoniak unterworfen:

$$10Ca(NO_3)_2 + 10H_3PO_4 + 2HF + 21NH_3 \rightarrow CaF_2 + 20NH_4NO_3 + 9CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4$$

Dieses Reaktionsprodukt kann nun einfach getrocknet werden, um einen Stickstoff-Phosphor-Dünger zu bekommen, oder noch mit Kaliumchlorid versetzt werden, um einen Stickstoff-Phosphor-Kali-Mischdünger zu erhalten. C.S.

662.1/.5... *Napalm, ein neues Kampfmittel.* Neue Zürcher Ztg. Nr. 2383, 13.10.1951. – Das schon im letzten Weltkrieg von der amerikanischen Armee in Flammenwerfern und Brandbomben verwendete «Napalm» (Chimia *1*, 20, 1947) stellt im wesentlichen ein Gemisch von Benzin und Aluminium dar. Praktisch wird das sogenannte Fliegerbenzin benutzt und das Aluminium durch eine Aluminiumseife oder Aluminiumlauge ersetzt. Diese geben dem Gemisch eine gallertige Beschaffenheit. Die Mischung der Bestandteile wird an Ort und Stelle vorgenommen. Wegen der großen Hitzeentwicklung werden Napalm-Bomben mit gutem Erfolg gegen Panzer und Panzerformationen eingesetzt. C.S.

### Metallurgie / Métallurgie

669.1... *Biochemische Korrosion von Eisen.* C. A. H. v. WOLZOGEN-KÜHR, Times Rev. Ind. 15 (November 1951). – Die Vorgänge bei der Korrosion des Eisens wurden als elektrochemische oder elektrobiochemische erkannt. Gewöhnlich hatte man stillschweigend angenommen, daß nur atmosphärischer Sauerstoff imstande ist, Eisen anzugreifen, unter Bildung des allgemein bekannten braunen Eisenrostes. Es ist dies die sogenannte aerobe Korrosion. Man hat nun aber beobachtet, daß Eisen sich auch in eine dunkel-grünlichblaue Masse verwandeln kann, deren Zusammensetzung darauf schließen läßt, daß zu ihrer Bildung kein freier Sauerstoff benötigt wurde, da ein beträchtlicher Anteil des Eisens sich in dieser Masse in der Ferroform vorfindet. Dies ist die sogenannte anaerobe Korrosion. So kann beispielsweise bei Wasserleitungen außen die

aerobe und innen die anaerobe Korrosion stattfinden. Beide sind biochemische Vorgänge. Die anaerobe Korrosion ist auf einen sowohl im Boden als auch im Wasser überall vorkommenden sulfatreduzierenden Mikroorganismus, *Spirillum* oder *Sporovibrio desulfuricans*, zurückzuführen, der seinen Sauerstoff Sulfaten (Gips oder anderen) entnimmt. Man hatte bisher angenommen, daß das im Anfangsstadium der Korrosion gebildete Ferrohydroxyd und der dabei freiwerdende Wasserstoff auf chemischem Wege durch den im Wasser enthaltenen Sauerstoff oxydiert werden, unter Bildung des braunen Ferrihydroxyds (gewöhnlicher Rost) und von Wasser. Nun enthält aber der so gebildete Eisenrost immer Eisenbakterien, welche die Oxydation von Ferro- in Ferrieisen katalysieren. Kürzlich wurde auch noch gezeigt, daß auch Wasserstoff durch aerobe Bakterien katalytisch oxydiert werden kann. Es ergibt sich aus diesen Darlegungen der Schluß, daß eiserne Wasserleitungen sowohl innen als auch außen einen Korrosionsschutz erhalten müssen. C.S.

669.72... *Zur Technologie der Magnesiumherstellung.* W. Moschel, Angew. Chem. *63*, 385–95 (1951). – Entwicklung und heutiger Stand der technisch wichtigen Verfahren zur elektrolytischen und thermischen Herstellung von Mg werden beschrieben. Die wirtschaftlich erfolgreichen elektrolytischen Verfahren (im Vordergrund stehen IG-Farben und Dow) unterscheiden sich in der Wahl der Rohstoffe (Carnallit, Magnesit, Meerwasser), in ihrer Vorbereitung zur Schmelzflußelektrolyse und in der Konstruktion der Elektrolysezelle. Von den thermischen Verfahren hat die Reduktion von Dolomit mit Ferrosilicium, wenigstens zeitweilig, größere Bedeutung erlangt.
A. Koller

### Allgemeine organische Industrien
### Industries organiques générales

667.12... *Die Sulfonierungsreaktion in der Waschmittelchemie.* H. Stüdel, Angew. Chem. *63*, 461–7 (1951). – Über 80 % aller synthetischen wasch- und oberflächenaktiven Produkte enthalten einen Schwefelsäurerest in der Molekel. Von den anionogen aktiven synthetischen Waschmitteln sind die meisten Salze von echten Sulfonsäuren oder von Mono-Schwefelsäure-Estern. In erster Linie sind die Alkylsulfate ($RO \cdot SO_3H$), Alkylsulfonate ($R \cdot SO_3H$) und Alkylarylsulfonate ($R \cdot Ar \cdot SO_3H$) zu nennen. Daneben spielen die Sulfonierungsprodukte von Fetten und Fettsäuren und Fettsäurekondensationsprodukten nur eine untergeordnete Rolle. C.S.

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

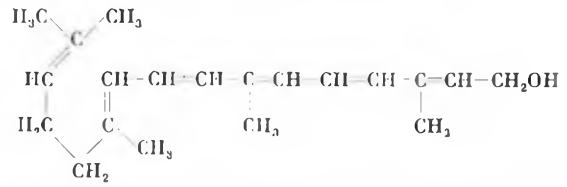
676.2... *Die Papierechtfarbstoffe.* J.A. Faesch, Ciba-Rdsch. Nr. 99, 3654 (1951). – Der schon seit langem zum Färben von Papier verwendete Kienruß und die Mineralfarbstoffe sind gegen die Einwirkung des Sonnenlichtes sehr widerstandsfähig. Die Nuancen dieser Färbungen sind aber nicht genügend rein und unterliegen oft physikalischen und chemischen Einflüssen, d.h. sie sind nicht säure-, alkali- und hitzebeständig. Bei mit wasserlöslichen Farbstoffen gefärbten Papieren läßt im allgemeinen die Lichtechtheit zu wünschen übrig. Eine ausgezeichnete Lichtechtheit erzielt man dagegen mit Küpenfarbstoffen. Diese Pigmentfarbstoffe können ohne weiteres der Papiermasse zugesetzt werden. Die Fixierung erfolgt auf mechanischem Wege durch eine gute Harzleimung unter Verwendung von schwefelsaurer Tonerde. Gleichzeitig erhält man auch eine gute Alkali-, Säure- und Wasserechtheit. C.S.

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

615.31... *Thiosemicarbazon des Isonicotinaldehydes.* H.H. Fox, Chem. Eng. News *29*, 3963 (1951). – Wirksamer gegen Tuberkelbazillen als das Thiosemicarbazon des p-Acetamidbenzaldehydes (Tibion) scheint das des Isonicotinaldehydes zu sein. Klinische Resultate liegen noch nicht vor. C.S.

615.31... *Thiosemicarbazon des Nicotinaldehydes.* A. Girard, Chem. Eng. News *29*, 2963 (1951). – Bei Versuchen an Mäusen und Meerschweinchen erwies sich das Thiosemicarbazon des Nicotinaldehydes als noch etwas wirksamer als das im vorigen Referat erwähnte Isoderivat. Im Gegensatz zu diesem besitzt es mehr bakterizide als bakteriostatische Eigenschaften. Vom Menschen wird aber das Thiosemicarbazon des Nicotinaldehydes weniger gut vertragen als von Mäusen. Dieses Mittel erwies sich bei Mäusen auch als wirksam gegen Leprose, wobei es die Wirkung des Streptomycins übertrifft. C.S.

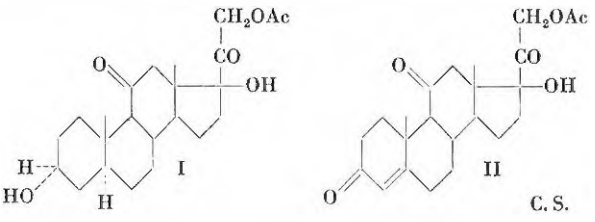
615.32... *Synthese von Vitamin $A_2$.* E.R.H. Jones, Chem. Eng. News *29*, 3963 (1951). – Das neben Vitamin A vorkommende, aber nur etwa den hundertsten Teil seiner Wirksamkeit aufweisende Vitamin $A_2$ von der Formel (Karrer und Bretscher, Helv. Chim. Acta *26*, 1758, 1943)



wurde ausgehend von Vitamin-A-Säure synthetisch erhalten. Zu diesem Zwecke behandelt man den kristallinen Methylester mit N-Bromsuccinimid. Das so erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit N-Phenylmorpholin dehydrobromiert und dann hydrolysiert. Durch Veresterung mit Diazomethan bildet sich sodann der Methylester der sogenannten Vitamin-A-Säure, die durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid Vitamin $A_2$ in Form einer schwach gelben Flüssigkeit ergibt. C.S.

615.32... *Synthese von reinem Riboflavin-5'-Phosphat im großen.* L.A. Flexser und W.G. Farkas, Chem. Eng. News *29*, 3947 (1951). – Das in der Natur vorkommende Riboflavin-5'-Phosphat, welches an Stelle der $CH_2OH$-Gruppe des Riboflavins eine $CH_2OPO(OH)_2$-Gruppe enthält, kann im Großen in guter Ausbeute durch Phosphorylierung von Riboflavin mit Chlorphosphorsäure erhalten werden. C.S.

615.36... *Cortisonsynthese.* G. Rosenkranz et al., Nature (London) *168*, 28 (1951); nach Angew. Chem. *63*, 523 (1951). – Aus dem Acetat der aus pflanzlichen Steroidsaponinen zugänglichen Reichsteinschen Verbindung D (I) konnte in mäßiger Ausbeute Cortisonacetat (II) erhalten werden.



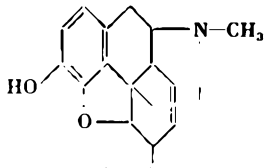
C.S.

615.77... *DDT-resistente Fliegenrassen.* W.M. Hoskins, Chem. Eng. News *29*, 3969 (1951). – Bei gewissen Fliegenarten wurde eine Resistenz selbst gegen hohe Dosen von DDT beobachtet. Diese ist hauptsächlich auf die vererbte Eigenschaft dieser Fliegen zurückzuführen, das absorbierte DDT in das relativ harmlose Äthylenderivat zu verwandeln. Die Reaktion scheint durch ein Enzym bedingt zu sein und kann durch Piperonylcyclonen größtenteils verhindert werden. Bei diesen resistenten Fliegenrassen verschwindet aber mehr DDT, als man in Form von Äthylenderivat wiederfindet. Es scheint also noch eine andere, bisher unbekannte entgiftende Reaktion vorzuliegen. C.S.

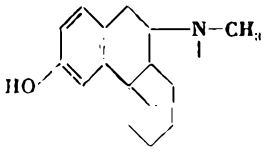
615.77... *Neues Kontaktinsektizid.* R. WIESMANN, Chem. Eng. News *29*, 3970 (1951). – Ein für Warmblüter wenig giftiges, insektentötendes Mittel ist das Kontaktinsektizid 1-Phenyl-3-methylpyrazolyl-(5)-dimethylcarbamat (Pyrolan), welches dagegen auf Hausfliegen und Wasserinsekten eine erstaunlich hohe Giftwirkung hat. Eine Konzentration von weniger als 0,1 mg per ml wirkt bei diesen Insekten tödlich. C.S.

615.78... *Behandlungsergebnisse mit Priscophen, einem neuen Kombinationspräparat zur Behandlung neurovegetativer Störungen.* F. MORGENTHALER. Schweiz. med. Wschr. *81*, 969–70 (1951). – Bekanntlich unterscheidet man animalische Funktionen, welche nur den Tieren eigentümlich sind (Bewegung und Empfindung), und vegetative Funktionen, welche wir auch bei Pflanzen finden (Ernährung, Wachstum, Fortpflanzung). Es ist nun seit längerem bekannt, daß die pharmakodynamische Wirkung eines Medikamentes auf vegetativem Gebiet nicht linear zur Dosissteigerung verläuft und daß bei Beeinflussung des einen vegetativen Systems das andere oft in unübersichtlicher Weise mitreagieren kann. Man ist daher dazu übergegangen, Kombinationspräparate herzustellen, die auf beide Systeme der vegetativen Steuerung gleichzeitig einwirken. Eine derartige Mischung stellt das Priscophen dar mit Priscol (2-Benzyl-4,5-imidazolin) als ausgesprochen gefäßerweiterndes Mittel mit krampflösenden Eigenschaften, Trasentin-611 (Hexahydro-diphenylessigsäure-diäthylamino-äthanolester) als stark wirksames krampflösendes Mittel mit vorwiegend parasympathikolytischen Eigenschaften und Phenobarbital (Phenyl-äthylbarbitursäure) als zentralnervöses Beruhigungsmittel. Dieses Kombinationspräparat stellt bei neurovegetativen Störungen das Gleichgewicht wieder her. C.S.

615.78... *Klinische Erfahrungen mit Dromoran (l-3-Oxy-N-methyl-morphinan-tartrat), einem neuen synthetischen Analgetikum.* H. K. v. RECHENBERG und R. ZEERLEDER, Schweiz. med. Wschr. *81*, 1086–9 (1951). – Von den bisher in die Therapie eingeführten synthetischen schmerzstillenden Mitteln weist das 3-Oxy-N-methyl (II) die dem Morphin (I) ähnlichste Struktur auf.



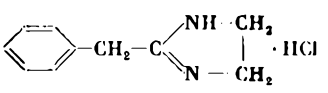

I



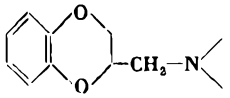

II

Als Vorteile des Dromorans gegenüber Morphium werden die gute schmerzstillende Wirkung bei guter Verträglichkeit, die etwas geringere sedative Wirkung, die lange analgetische Wirkungsdauer, das seltene Auftreten von Verwirrungszuständen bei alten Leuten und die Möglichkeit einer wirksamen peroralen Verabreichung bezeichnet. Suchtgefahr besteht nur bei andauernd sehr hoher Dosierung. C.S.

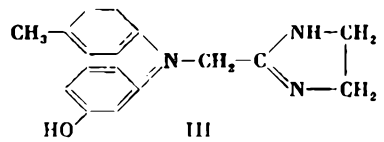
615.78... *Adrenolytika und Sympatholytika.* R. W. RICHARDS, Pharm. J. *167*, 31 (1951); nach Schweiz. Apoth.-Ztg. *89*, 753 (1951). – Substanzen, welche die Eigenschaft besitzen, gewisse auf Adrenalin und verwandte Amine oder auf die für die humorale Übertragung der Sympathicus-Impulse verantwortlichen Stoffe spezifisch reagierenden Rezeptoren zu blockieren, werden als Adrenolytika bzw. Sympatholytika bezeichnet. Ihre Wirkung gleicht dem Effekt nach dem Durchschneiden sympathischer Nervenstränge und kommt in der Verlangsamung der Herztätigkeit, in der Herabsetzung des Blutdruckes infolge starker Gefäßerweiterung und in der Erhöhung des Muskeltonus des Magendarmkanals zum Ausdruck. Bis heute haben sich nur fünf adrenolytisch wirksame Stoffe für therapeutische und diagnostische Zwecke als einigermaßen brauchbar erwiesen. Am bekanntesten ist *Tolazolin* (I), das seit langem unter dem Namen *Priscol Ciba* im Handel ist. Ferner gehören hierher gewisse basische Derivate des *Benzodioxans* (II), das *Regitin Ciba* (III) und das *Dibenzamid* (IV).



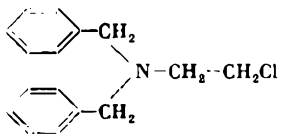

I




II




III




IV

Außer diesen synthetischen Verbindungen sind auch adrenolytisch wirksame Alkaloide bekannt, wie die Mutterkornalkaloide Ergotoxin und Ergotamin, das Yohimbin usw., die aber infolge ihrer Nebenwirkungen auf das Zentralnervensystem nicht als Adrenolytika klinisch verwendet werden. C.S.

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

631.4... *Wirkung fluorhaltiger Präparate auf Pflanzenwachstum und F-Gehalte im abfließenden Wasser.* W. H. MACINTIRE et al. Ind. Eng. Chem. *43*, 1797–9 (1951). – Durch F-haltige Phosphatdünger und mehr noch durch die zur Insektenvertilgung gebrauchten Fluoridzubereitungen werden dem Ackerboden zum Teil beträchtliche Mengen von F zugeführt, die u. U. für die Pflanzen nicht mehr harmlos sind. Untersuchungen der landwirtschaftlichen Versuchsstation der Universität Knoxville (Tennessee) ergeben Anhaltspunkte über die relative Verträglichkeit verschiedener Fluoride und Fluoridpräparate sowie über die für Kulturen noch zulässige F-Konzentration, über F-Aufnahme durch die Pflanzen sowie über die durch Regenwasser aus dem Boden herausgelösten F-Mengen.
A. KOLLER

631.4... *Einfluß von Fluorwasserstoff auf Pflanzenwuchs und Bodenreaktion.* W. H. MACINTIRE et al. Ind. Eng. Chem. *43*, 1800–3 (1951). – Zur Beurteilung der Wachstumsstörungen an Kulturpflanzen durch Fluor, das u. U. mit den Abgasen gewisser Industriebetriebe in die Luft oder durch F-haltige Phosphordünger unmittelbar in den Boden gelangen kann, wurden von der landwirtschaftlichen Versuchsstation der Universität Knoxville (Tennessee) vorwiegend an dem F-empfindlichen Rotklee Versuche durchgeführt mit HF (in verdünnter Lösung) in verschiedenen Konzentrationen, entsprechend 100, 400 oder 800 kg F je ha, und vergleichshalber auch mit HCl, KF und KCl. HF-Konzentration I ergab nur unbedeutende Wachstumshemmung, II ergab merkliche Störungen und bei III wurde das Wachstum fast unterbunden. Durch Zugabe von $CaCO_3$ zu kalkarmen Böden konnte die nachteilige Wirkung des F selbst bei Konzentration III weitgehend behoben werden (indem wahrscheinlich F mit Ca unlösliches $CaF_2$ bildet). Im Gegensatz zu HCl ergibt HF im Erdboden nur geringe Ansäuerung. Die Auswaschgeschwindigkeit des F durch Regen muß noch genauer abgeklärt werden. KF hemmt das Pflanzenwachstum und bewirkt ein Ansteigen des *p*H im Erdboden; KCl fördert den Pflanzenwuchs und ist ohne Einfluß auf die Bodenreaktion. Nennenswerte Schäden durch Abgase sind nur in der unmittelbaren Umgebung des Ausströmungsortes möglich. A. KOLLER

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

Die Ausfuhrwerte der chemischen Industrie in den Monaten Oktober und November 1951 zeigen folgendes Bild:

| Warengruppe | Oktober 1951 | November 1951 |
|---|---|---|
| | Exportwerte in 1000 Franken | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 31477 | 27954 |
| b) Chemikalien* | 11821 | 11186 |
| c) Farbwaren | 21498 | 20935 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 2536 | 1328 |
| Total | 67332 | 61403 |
| Zum Vergleich 1950 | 55300 | 60962 |

* ohne Zollpositionen 1084–7

In den vergangenen Wochen haben mit verschiedenen unserer Handelspartner wichtige Wirtschaftsbesprechungen stattgefunden.

An erster Stelle sind die Zollverhandlungen mit der *Bundesrepublik Deutschland* zu erwähnen, die nach mehrwöchiger Dauer ihrem Ende entgegengehen. Obwohl es heute noch verfrüht wäre, Einzelheiten bekanntzugeben, kann doch gesagt werden, daß für die wichtigsten Positionen der chemischen Industrie Abmachungen getroffen werden konnten, die einigermaßen befriedigend sind. Nicht erfreulich ist jedoch, daß bei Zollpositionen, unter die neu entwickelte Produkte fallen, Westdeutschland nur in geringem Umfange entgegenkommen konnte. Es wird deshalb zukünftig teilweise schwierig sein, solche Erzeugnisse auf dem deutschen Markte zu konkurrenzfähigen Preisen einzuführen. Das neue Abkommen soll nach dessen Unterzeichnung in einem der nächsten Berichte eingehender besprochen werden.

Am 8. Dezember 1951 wurden mit *Frankreich* neue Vereinbarungen unterzeichnet. Die Verhandlungen, die zum Abschluß dieser Abkommen führten, gestalteten sich deshalb sehr schwierig, weil Frankreich die Lieferung von Eisen und Kohle nach der Schweiz einschränken wollte, was für die Versorgung unseres Landes mit diesen wichtigen Rohstoffen schwerwiegende Folgen gehabt hätte. Nach dem schließlich gefundenen Kompromiß beschränkt Frankreich nun die Reduktion seiner Eisen- und Kohlenexporte nach der Schweiz auf die ersten vier Monate des Vertragsjahres. Die geringeren Lieferungen Frankreichs hatten aber trotzdem, neben andern Gründen, zur Folge, daß auch die schweizerischen Ausfuhrkontingente teilweise herabgesetzt werden mußten. Eine Verminderung der Einfuhr aus Frankreich ohne gleichzeitige Senkung der schweizerischen Ausfuhrkontingente hätte zu einer noch stärkeren Beanspruchung der schweizerischen Quote in der Europäischen Zahlungsunion geführt, was soweit wie möglich vermieden werden muß. Ein beträchtlicher Teil der chemischen Exporterzeugnisse befindet sich übrigens auf der französischen Freiliste und wird somit von den Kontingentseinschränkungen nicht betroffen. Von den kontingentierten chemischen Produkten mußten sich vor allem die Farbstoffe, die Textilhilfsmittel und die Lack- und Farbwaren Herabsetzungen gefallen lassen. Diese sind aber doch nicht derart einschneidend, daß die Aufrechterhaltung des traditionellen Geschäftes mit Frankreich verunmöglicht würde.

Die große Beanspruchung der schweizerischen Quote bei der Europäischen Zahlungsunion und die gleichzeitig sehr hohen Überschüsse im Zahlungsverkehr mit dem *Sterlinggebiet* ließen es als notwendig erscheinen, im Warenverkehr mit Großbritannien und den übrigen Sterlingländern gewisse Einschränkungen vorzunehmen. Um das weitere Ansteigen der Belastung der schweizerischen Quote bei der EPU zu verhindern, wurde beschlossen, für die Erteilung von Kontingentsbescheinigungen, unter anderem auch im Chemiesektor, gewisse Plafonds festzusetzen. Diese sind derart bemessen, daß die Ausfuhren nach allen Sterlingländern mit einer einzigen Ausnahme im bisherigen Umfange weiterhin möglich sind. Eine Steigerung ist dagegen vorläufig nicht möglich.

Im November 1949 war im Hinblick auf die liberale belgische Devisenpolitik der gebundene Zahlungsverkehr mit *Belgien* aufgehoben worden. Dieser Beschluß stellte damals einen Markstein dar auf dem Wege zu einem wieder liberaleren Zahlungs- und Warenverkehr. Da damit jegliche Kontingentierung dahinfiel, war dieser Schritt auch von den Exporteuren lebhaft begrüßt worden. Es darf beinahe als Ironie des Schicksals bezeichnet werden, daß der Beitritt Belgiens und der Schweiz zur Europäischen Zahlungsunion, die doch gerade der Liberalisierung des Waren- und Zahlungsverkehrs dienen soll, Belgien veranlaßte, mit der Schweiz am 24. Oktober 1951 wieder ein Zahlungsabkommen zu vereinbaren, was zur Folge hatte, daß der Bundesrat zwei Tage später den gebundenen Zahlungsverkehr mit diesem Lande wieder einführte. Diese Maßnahmen und Beschlüsse waren notwendig geworden, weil Belgien wegen seiner extremen Gläubigerposition innerhalb der EPU gezwungen war, seinen Zahlungsverkehr mit dem Ausland wiederum einer strengen Überwachung zu unterstellen. Wenn auch von der Wiedereinführung der Kontingentierung im Warenverkehr abgesehen werden konnte, haben doch die neuen Maßnahmen für die Exportindustrie vermehrte Umtriebe zur Folge.

Im September 1951 wurden mit *Polen* neue Warenlisten vereinbart. Gegenüber dem Vorjahre hatten sich die Verhältnisse deshalb etwas verbessert, weil die Aufnahmefähigkeit des schweizerischen Marktes für verschiedene polnische Waren größer geworden ist. Das ermöglichte auch eine gewisse Erhöhung der schweizerischen Ausfuhrkontingente. Diese können aber nur dann im vollen Umfange freigegeben werden, wenn Polen seine Lieferversprechen, insbesondere hinsichtlich der Kohle, einhält und auf diese Weise für eine entsprechende Alimentierung des Clearings sorgt.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

## Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

### Organische Zwischenprodukte

*1. Zwischenprodukte für die Synthese von Vitamin A*

*Glaxo Laboratories Limited, Greenford (Großbritannien):*

**HP 273393** (P 47). 2,6,6-Trimethyl-1-äthinyl-cyclohexen. Überleiten von 2,6,6-Trimethyl-1-äthinyl-cyclohexanol in der Gasphase über erhitztes Metall-, insbesondere Aluminiumphosphat.

*Distillation Products Inc., Wilmington (USA):*

**HP 276140** (P 46). Verwendung von Lithium-Aluminium- oder Lithium-Bor-Hydrid als Reduktionsmittel für die Reduktion von Estern, welche im Säurerest einen Jononring enthalten, zu den entsprechenden Alkoholen.

**HP 276717** (P 46). $\beta$-Jonyliden-äthanol. Man setzt $\beta$-Jonon mit einem Halogenessigester in Gegenwart von Zink oder Magnesium um,

dehydratisiert den erhaltenen Oxyester, wobei $\beta$-Jonylidenessigester neben einem isomeren Ester erhalten wird, der mit Hilfe eines Katalysators ebenfalls in $\beta$-Jonylidenessigester umgelagert wird, und reduziert den $\beta$-Jonylidenessigester mit Lithium-Aluminium- oder Lithium-Bor-Hydrid.

**HP 277022** (P 48). $\beta$-Jonyliden-acetaldehyd. Man läßt auf $\beta$-Jonyliden-äthanol in Gegenwart eines Magnesium- oder Aluminiumalkoholats ein primäres aromatisches Amin und ein Keton einwirken und hydrolysiert die gebildete SCHIFFsche Base.

### 2. Steroide

*Dr. A. Wander AG., Bern:*

**HP 273397** (48). 7-Brom-cholesterinester. Bromierung von Cholesterinestern mit locker gebundenes Brom enthaltenden organischen Verbindungen, wie z. B. 2,4,6-Trichlor-6-brom- oder 2,4,6,6-Tetrabrom-cyclohexadien-1,4-on-3.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 275799** (45). 3,12-Diacetoxy-20-keto-pregnan. Halogenierung eines $\Delta^{23}$-3,12-Diacetoxy-cholens, das in der 24-Stellung zwei organische Reste tragen kann, mit einem N-Halogen-carbonsäureamid unter Belichtung, Abspaltung von Halogenwasserstoff und oxydativer Abbau der Seitenkette.

### 3. Farbstoffzwischenprodukte

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 273950** (47). Acylierungsprodukt aus 1 Mol 1,4-Diamino-2-chlor-5-methyl-benzol und 2 Mol Acetessigsäure.

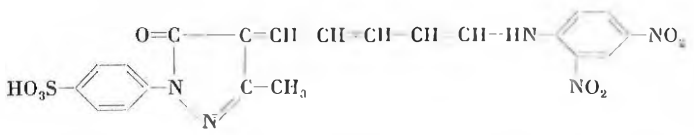
**HP 274520** (49). Zur Einführung des Rests $HO_3S$–CHCl–CO– geeignetes Acylierungsmittel. Umsetzung von Chloressigsäuresulfonsäure mit Phosgen in überschüssigem Pyridin.

**HP 276416** (49). Zur Einführung des Furan-5-sulfonsäure-2-carbonsäure-Radikals geeignetes Acylierungsmittel. Umsetzung von Furan-5-sulfonsäure-2-carbonsäure in überschüssigem Pyridin mit p-Toluolsulfonsäurechlorid.

**HP 277023** (49). 1-(Benzoylacetyl-amino)-benzol-4-sulfonsäure. Benzoylierung von 1-(Acetoacetyl-amino)-benzol-4-sulfonsäure und Abspaltung der $-COCH_3$-Gruppe.

*Photo-Produits Gevaert S. A., Antwerpen:*

**HP 274846** (P 46). Substanz der Formel



Umsetzung von 1-(p-Sulfo-phenyl)-3-methyl-pyrazolon-5 mit N-(2,4-Dinitro-phenyl)-pyridiniumchlorid.

### 4. Kunststoffzwischenprodukte

*The Mathieson Alkali Works, New York:*

**HP 275427** (P 46). Pentachlorstyrol. Man chloriert Äthylbenzol zu Äthylpentachlorbenzol, führt in die Seitenkette ein Chloratom ein und spaltet aus dem Chloräthyl-pentachlorbenzol Chlorwasserstoff ab.

*Dr. Michael Erlenbach und Dr. Adolf Sieglitz, Frankfurt a. M.-Höchst:*

**HP 275434** (P 48). Diester des 1,4-Butylenglykols und der $\beta$-Äthylenimino-buttersäure. Aus 1,4-Butylenglykoldicrotonat und Äthylenimin.

### 5. Kohlenwasserstoffsynthesen

*Universal Oil Products Company, Chicago:*

**HP 273949** (P 42). Höhersiedende Isoparaffinkohlenwasserstoffe aus niedrigsiedenden und Halogenolefinen unter Anwendung von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren.

*California Research Corporation, San Francisco:*

**HP 276409** (P 46). Neuartige Monoarylalkane, welche bei ihrer Verwendung zu Synthesen gegen Spaltung und Isomerisierung beständig sind. Kondensation von azyklischen Propylenpolymerisaten mit aromatischen Verbindungen in Gegenwart von Alkylierungskatalysatoren (z. B. wasserfreiem Fluorwasserstoff).

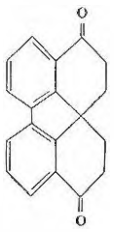
### 6. Aufbau von Ringverbindungen

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**HP 275433** (49). 1,10-Phenanthrolin durch Kondensation von o-Phenylendiamin mit Glycerin in Gegenwart eines Dehydrierungsmittels; Zusatz eines Kupfer(II)salzes, wodurch die Ausbeute erhöht wird und das Phenanthrolin in Form einer leicht isolierbaren Kupfer-Komplex-Verbindung anfällt.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 276141** (48). Dioxo-octahydro-dinaphthyl-spiran der Formel



Durch Ringschluß aus $\beta,\beta'$-Fluorenyliden-(9,9)-bis-propionsäure, ihren Estern oder Halogeniden.

### 7. Verschiedenes

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 273953** (48). Hydrierung von Carbonsäureamiden zu den Aminen mit gleichviel C-Atomen mittels Lithium-Aluminium-Hydrid.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 273954** (49). p-Tertiärbutyl-phenol. Behandlung von Phenol in Gegenwart von Schwefelsäure bei nicht über 70° mit gasförmigem Isobuten und darauffolgende Erhitzung des Reaktionsgemisches bis gegen 150°.

**HP 274519** (49). $\gamma$-Butyrolacton. Oxydation von Tetrahydrofuran oder 2-Alkyl-tetrahydrofuranen mit Stickstofftetroxyd.

**HP 276411** (P 48). Fluorierung und allenfalls gleichzeitige Chlorierung von Kohlenwasserstoffen mittels Chlortrifluorid.

*N. V. Organon, Oss (Niederlande):*

**HP 274521** (P 48). 2-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-benzoesäure. Anlagerung von Blausäure an 2-Phenyl-cyclohexanon und Verseifung und Dehydratisierung des erhaltenen Cyanhydrins.

*Glaxo Laboratories Limited, Greenford (Großbritannien):*

**HP 274523** (P 47). L-3,5-Dinitro-4-(4'-methoxy-phenoxy)-N-acetyl-phenylalanin-äthylester; Zwischenprodukt für die Synthese von Thyroxin. Umsetzung des 4-Amino-3,5-dinitro-N-acetyl-phenylalanin-äthylesters in Form eines quaternären Ammoniumsalzes mit Hydrochinonmonomethyläther.

*Dr. Michael Erlenbach und Dr. Adolf Sieglitz, Frankfurt a. M.-Höchst:*

**HP 274844** (P 48). Acylaminocyanessigsäureester. Man reduziert einen Isonitrosocyanessigester in saurer Lösung und setzt unmittelbar nach der Reduktion ein Acylierungsmittel zu.

**HP 275160** (P 48). Acylaminoacetessigsäureester. Man reduziert einen Isonitrosoacetessigester, stellt das *p*H unmittelbar nach der Reduktion auf 3 ein und setzt ein Acylierungsmittel zu.

*American Cyanamid Company, New York:*

**HP 275159** (P 46). Mono- und Diguanidinsulfat. Man läßt Kohlendioxyd, Schwefeltrioxyd und Ammoniak in der Gasphase aufeinander einwirken.

*Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:*

**HP 275435** (49). Aminomethylphosphonsäure-N,N-diessigsäure. Kondensation von Aminomethylphosphonsäure mit Chloressigsäure.

*General Mills, Inc., Minneapolis:*

**HP 276414** (P 47). $\beta$-Phtalimido-propionaldehyd. Umsetzung von Phtalimid mit Acrolein.

*Sandoz AG., Basel:*

**HP 276415** (49). Alkohole und Amine mit dem Ringsystem der Lysergsäure. Reduktion von Lysergsäure, Isolysergsäure, Dihydrolysergsäure und ihren Estern bzw. Amiden sowie von Mutterkornalkaloiden, z. B. mit Lithium-Aluminium- oder Lithium-Bor-Hydrid.

*California Research Corporation, San Francisco:*

**HP 276716** (P 45). Phtalsäureanhydrid durch Oxydation von Gemischen von o-, m- und p-Dialkylbenzolen in Gegenwart z. B. von Vanadiumoxydkatalysatoren. Man arbeitet unter solchen Bedingungen, daß die m- und p-Dialkylbenzole mindestens bis zur Ringspaltung, womöglich zu $CO_2$ und Wasser oxydiert werden.

W. HEMMELER

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

CHIMIA

Volumen 6 Fasc. 2 1952 Pag. 29–52

# Bedeutung und Aufgaben der analytischen Chemie

Von B. WURZSCHMITT

BASF, Ludwigshafen

Am 31. Mai 1951 wurde in Frankfurt die Fachgruppe «Analytische und Mikrochemie» der Gesellschaft Deutscher Chemiker gegründet. Vor der Gründung wurden folgende Vorträge gehalten:

B. WURZSCHMITT (BASF, Ludwigshafen), *Bedeutung und Aufgaben der analytischen Chemie;* W. GEILMANN (Universität Mainz), *Anforderungen an moderne analytische Methoden und Wege zu ihrer Erfüllung;* E. ABRAHAMCZIK (BASF, Ludwigshafen), *Fortschritte der Mikrochemie, Fortschritte für Forschung und Technik;* W. KOCH (MPI für Eisenforschung, Düsseldorf), *Analytische Aufgaben in Metallurgie und Metallkunde.*

Wir sind Herrn Dr. B. WURZSCHMITT, dem Vorsitzenden dieser neuen Fachgruppe, für die Überlassung seines Manuskriptes zum Abdruck in der Chimia zu Dank verpflichtet. Redaktion

Meine Damen, meine Herren!

Im Januarheft 1951 der Zeitschrift «Chemische Industrie» las ich folgende interessante Ausführungen:

«In den Vereinigten Staaten, die heute fast die Hälfte der Weltchemieproduktion stellen, lief in den vorhergehenden Monaten eine gut durchdachte Pressekampagne unter dem Schlagwort: *Chemistry touches everything, nothing escapes it.* Damit soll zum Ausdruck gebracht werden, daß die Chemie heute bereits in alle Lebensbereiche eingedrungen ist und daß praktisch jede Industrie letztlich auf der Chemie beruht: die Kleidungsstücke, die wir tragen, die Häuser, in denen wir wohnen, die Arzneimittel, die unsere Gesundheit erhalten, die Kraftstoffe, die unsere Beförderungsmittel antreiben, die Bücher und Zeitungen, die wir lesen, die Filme, die wir sehen, und die vielen kleinen Annehmlichkeiten, die Licht und Freude in unser Dasein bringen, erinnern uns ständig daran, daß wir im ‚Zeitalter der Chemie' leben. Der tiefere Sinn dieser vielen populär gehaltenen Berichte über die Chemie war, das amerikanische Volk mit der Tatsache vertraut zu machen, daß nicht nur sein Lebensstandard von der chemischen Industrie beeinflußt wird, sondern daß im Grunde genommen seine eigene Sicherheit, ja sein Leben von der überragenden Macht dieses Industriezweiges abhängt.»

Jede industrielle Produktion – nicht nur die chemische – kann aber nur dann wirtschaftlich, mit dem größten Nutzeffekt und konkurrenzfähig arbeiten, wenn in allen ihren Stadien eine eingehende analytische Kontrolle durchgeführt wird. Sie setzt ein bei der zweckmäßigen Auswahl und Überwachung der Qualität der Rohstoffe, parallel mit der Ermittlung der günstigsten Zusammensetzung der Materialien und ihrer ständigen Sicherung für die Apparaturen, Hilfsmittel und Verpackungsstoffe, läuft weiter über eine ebenso eingehende Untersuchung der Zwischenprodukte, Fertigerzeugnisse und Abfallstoffe und endet auf dieser Straße erst, wenn durch entsprechende Versuche festgestellt ist, wie dafür gesorgt werden muß, daß die Ware auch nach langem Transport und Lagern, selbst bei ungünstigen klimatischen Verhältnissen, einwandfrei in die Hände des Verbrauchers gelangt.

Auf einer anderen Straße der analytischen Kontrolle liegen die Untersuchungen zur Überwachung der Luft in den Arbeitsräumen und ihrer Freihaltung von gesundheitsschädlichen Stoffen, wie Kohlenoxyd, Blausäure, Nickelcarbonyl, Arsenwasserstoff, Quecksilber, Blei, Beryllium, aromatischen Basen, Lösungsmitteln usw., die Prüfung der Aufnahme giftiger Stoffe durch die Atmung oder durch die Haut und ihre Ausscheidung durch die in solchen Betrieben beschäftigten Menschen.

Die laufende eingehende Analyse der festen und flüssigen Brennstoffe, der Abgase und Abbrände sowie des Kesselspeisewassers und seiner Aufbereitungsanlagen sichert wirtschaftliche Energieerzeugung, die des Abwassers und seiner eventuell erforderlichen Reinigung vermeidet unzulässige Schädigung des Vorfluters.

Die Forschung von heute ist die Technik von morgen. Ohne großzügig vom Staat geförderte Grundlagenforschung an den Universitäten, Hochschulen und Forschungsinstituten und ohne Bereitstellung sehr erheblicher Mittel aus dem Produktionserlös der Industrie für ausgedehnte, in der Hauptsache zweckgebundene Forschung wird kein Land im scharfen Konkurrenzkampf auf die Dauer bestehen. Gerade die Forschung aber bedarf eines sehr gut organisierten, sicher und schnell arbeitenden analytischen Apparates. Die synthetisch arbeitenden Chemiker müssen in kürzester Zeit die genaue Elementarzusammensetzung ihrer Produkte in Händen haben. Darüber hinaus müssen sie wissen, in welchen funktionellen Bindungsarten die einzelnen Elemente vorliegen. Besonders bewährt hat sich die Aufstellung der Elementarbilanz bei der Untersuchung völlig unbekannter Substanzen, seien es Naturstoffe oder Konkurrenzprodukte. Hier muß man unbedingt wissen, wieviel des z. B. insgesamt vorhandenen Sauerstoffs als Hydroxyl-, Äther-, Carbonyl-, Carboxyl-, Ester- oder an Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium usw. gebundener Sauerstoff vorhanden ist.

Interessant sind in diesem Zusammenhang die Mitteilungen, die ein Vertreter der amerikanischen Farbenindustrie kürzlich machte: «Von jeden verdienten 100 Dollar dieses Industriezweiges werden 1,62 Dollar für

Forschungsaufgaben ausgegeben. Dieser Betrag wird für folgende Einzelzwecke verwendet: 55 Cents für Analysen und Kontrollen der Rohstoffe, Verfahren und Fertigprodukte; 62 Cents für die Verbesserung, 39 Cents für die Entwicklung neuer Produkte und Verfahren; 6 Cents für Grundlagenforschung. Außerdem geben die Gesellschaften durchschnittlich 1 Cents je 100 verdienten Dollar für Forschungen außerhalb ihrer eigenen Laboratorien aus.»[1]

Aber nicht nur die Forschung und die Industrie sind auf die analytische Chemie angewiesen. In höherem Maße, als man gemeinhin annimmt, trifft dies auch für unsere Ernährungswirtschaft zu. Ohne Boden- und Pflanzenuntersuchung keine richtige Düngung und damit keine vollen Erträge in der Landwirtschaft. Besonders sei hier auch an die Wichtigkeit der Spurenelemente für alle biologischen Vorgänge erinnert.

Auf rund ein Fünftel ihres Gesamtwertes schätzt man die Verluste an Lebensmitteln durch zu raschen Abbau, Fäulnis, Schwund, Schädlinge usw. Wissenschaft und Forschung bemühen sich, diese Werte zu erhalten durch Bereitstellung von Frischhalte-, Konservierungs-, Unkraut- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Wuchsstoffen, Antioxydantien usw. Neben den zu ihrer Auffindung und Ausarbeitung erforderlichen zahlreichen Analysen waren vor ihrer praktischen Anwendung eingehende Untersuchungen notwendig, ob und in welchem Maße sie im Boden bzw. in den Pflanzen gespeichert werden und welche Wirkungen sie dabei hervorrufen.

Es ist – wegen der universalen Notwendigkeit der analytischen Orientierung für fast alle Zweige der Naturwissenschaft – unmöglich, sie alle hier aufzuzählen. Einige Beispiele über die bereits gebrachten hinaus sollen jedoch den außerordentlich großen Umfang und die Bedeutung der analytischen Chemie noch unterstreichen. Denken wir nur an die vielen biologischen, physiologischen und medizinischen Probleme, an die Überwachung unserer Lebensmittel einschließlich des Trinkwassers, an die Gewerbehygiene, an die Aufgaben der forensischen Chemie, der Kulturgeschichtsforschung usw. Die großen Fortschritte der letzten Jahre auf dem Gebiete der Kunststoffe, der Kunstfasern, der Acetylenchemie, der Antibiotika und anderer Arzneimittel usw. wären ohne die Hilfsstellung der und den Rückgriff auf die analytische Chemie nicht oder wenigstens nicht in diesem Tempo zu erzielen gewesen.

Meine Damen und Herren! Ich glaube, die Bedeutung der analytischen Chemie brauche ich nicht weiter zu belegen. Ihre Aufgaben habe ich schon gestreift. Vor weiteren Ausführungen hierzu erscheint es mir zweckmäßig, die Begriffe «Analytische Chemie» und «Analytiker» bzw. «analytischer Chemiker» erst einmal zu definieren.

Angelsächsische Autoren haben das auch schon versucht, z. B. 1947 PHILIP J. ELVING. Er sagte, heutzutage sei es schwierig, «analytische Chemie» genau zu definieren, und meinte, in erster Annäherung könne man sagen, sie umfasse alle Techniken und Methoden, die Aufschluß geben über die Zusammensetzung, Identität, Reinheit und Konstitution von Substanzproben im Hinblick auf Art, Menge und Atom- und Molekülgruppierung, sowie die Bestimmung solcher physikalischer Eigenschaften, die mit diesen Methoden bestimmt werden können. So umschließt «analytische Chemie» nicht nur die Feststellung der qualitativen und quantitativen Elementarzusammensetzung, sondern auch der funktionellen Anordnung der Atome. Ähnlich äußerten sich WAYNE W. HILTY, ELI LILLY und andere. B. L. CLARKE setzt das Wesen der «chemischen Analyse» als Zerlegung zusammengesetzter in einfachere Substanzen in den bekannten Gegensatz zu «chemischer Synthese».

Ich möchte «analytische Chemie» wie folgt definieren: «Analytische Chemie» ist die Spezialisierung eines sowohl in anorganischer als auch organischer Chemie sehr gut ausgebildeten Chemikers, der daneben die Nachbargebiete, zum mindesten Physik, physikalische Chemie, Mineralogie und Biologie, genügend beherrscht, auf die Untersuchung von Stoffen und Stoffgemischen mit allen chemischen und physikalisch-chemischen Methoden mit dem Ziel, Aufschluß über ihre Natur, ihre Zusammensetzung und Konstitution und ihr Verhalten bei der Untersuchung zu gewinnen.

Die «analytische Chemie» gehört – das gilt natürlich auch für die Mikrochemie – genau so zur Chemie, wie etwa die Geburtshilfe oder die Anästhesie zur Medizin. In ihren Anfängen gab es noch keine Spezialisten. Der Arzt war Internist, Wundarzt und Geburtshelfer zugleich, nach Einführung der Narkose (mit Äther durch JACKSON 1841/42, durch MORTON 1846, mit Chloroform durch SIMPSON 1847/48) sein eigener Anästhesist und meistens auch sein eigener Apotheker. Erst später entwickelte sich das Fachärztetum, wie wir es heute kennen: praktische Ärzte und Fachärzte, z. B. Chirurgen, Gynäkologen, Neurologen, Röntgenologen, Orthopäden, Rhinologen usw. Im Ausland kam in den letzten Jahren noch der Facharzt für Anästhesie hinzu, und bei uns wird die Entwicklung wohl denselben Weg gehen. Typisches Kennzeichen für alle diese Spezialzweige der Medizin ist, daß alle ihre Vertreter Ärzte sind mit guter, grundlegender medizinischer Allgemeinausbildung und einer darauf aufgesetzten Spezialausbildung an entsprechenden Instituten. Ein Rhinologe z. B. ist ein sehr gut ausgebildeter Arzt, der daneben noch die Nachbargebiete, wie z. B. Physik, Chemie und Biologie, genügend beherrscht und sich auf die Behandlung von Nasen-, Hals- und Ohrenleiden spezialisiert hat.

Sie sehen die völlige Parallelität zu dem «analytischen Chemiker», den man manchmal kurz auch «Analytiker» nennt. Dabei ist aber folgendes zu beachten: Was ein «Organiker» ist und was ein «Anorganiker», was ein «Physikochemiker» und ein «Biologe» ist, das wissen wir alle ganz genau. Es sind alle Chemiker mit abgeschlossener Hochschulausbildung, und die unterschiedliche Berufsbezeichnung charakterisiert nur ihr engeres

[1] Chem.-Ing.-Techn. *23*, 55 (1951).

Arbeitsgebiet als Chemiker, genau wie wir es oben bei den Ärtzen gesehen haben. Wenn aber bei der Krankenbehandlung eine Reihe von indifferenten Heilmaßnahmen, wie z. B. Massagen, Rektaleinläufe, Magensaftentnahmen, subkutane Injektionen usw., auch von approbiertem Heil- und Pflegepersonal durchgeführt werden darf, so werden diese Helfer des Arztes doch in der Praxis niemals als Ärzte oder Mediziner bezeichnet. Ähnlich liegen die Dinge bei den Juristen.

Dagegen hat es sich im Sprachgebrauch allmählich so herausgebildet, daß wir unter «Analytiker» nicht mehr ausschließlich einen Chemiker mit abgeschlossener Hochschulausbildung und dem speziellen Arbeitsgebiet der analytischen Chemie, sondern jeden verstehen, der eine Analyse – und sei sie noch so einfach und kochbuch- und routinemäßig auszuführen – macht. In diesem Sinne sind Stoffprüfer und analytisch arbeitende Chemiewerker, Chemiefachwerker, Laboranten und Laboratoriumstechniker auch «Analytiker». Ich habe in einem am 28. März 1941 im damaligen Reichsamt für Wirtschaftsausbau in Berlin gehaltenen Vortrag über die Bedeutung, die Aufgaben, die Organisation und den methodischen Ausbau der analytischen Chemie in der Industrie ausgeführt, daß in den industriellen analytischen Laboratorien sogar fast alle Analysen von diesen «Analytikern» ausgeführt werden und daß von den rund 1200 damals in den großen analytischen Zentrallaboratorien der ehemaligen I.G. Farbenindustrie beschäftigten Personen nur 85 (= 7 %) «analytische Chemiker» im Sinne meiner vorhin gebrachten Definition waren.

Der Leitartikel in «Analytical Chemistry» vom März 1947 kommt zu ähnlichen Feststellungen: «Der analytische Chemiker wird allzu häufig noch als ein – genau genommen – Routine-Arbeiter betrachtet, als einer, der mehrere Stufen tiefer steht als der Forschungschemiker und alle anderen Chemiker. Er leidet dabei im Ansehen und in der Bezahlung durch eine alte falsche Vorstellung. Heute werden infolge der weitverbreiteten Einführung apparativer Hilfsmittel (Instrumentation) Tausende von analytischen Operationen von Laboratoriumstechnikern ausgeführt. Vom analytischen Chemiker verlangt man dagegen die Leitung, die Organisation und die Sicherung des technischen Fortschritts im analytischen Laboratorium. Man muß zwischen den Funktionen eines Laboratoriumstechnikers und eines analytischen Chemikers eine scharfe Trennungslinie ziehen.»

Noch eine andere interessante amerikanische Stellungnahme zu diesem Problem sei hier angeführt. R. Bowling Barnes, Stamford Research Laboratories, American Cyanamid Company, sagte im Februar 1948 in «Analytical Chemistry» etwa folgendes: «In den frühesten Tagen der modernen Chemie war sie ganz analytisch. Die analytische Chemie war so die Grundlage des chemischen Fortschritts geworden. Die Forscher, die sich mit der Zusammensetzung der Welt befaßten, in der sie lebten, mußten sich ausschließlich mit der analytischen Aufklärung unbekannter Substanzen befassen. Erst mit der Auffindung der ersten Synthese einer organischen Substanz durch Wöhler begann die Ära der synthetischen organischen Chemie. Das Pendel schlug aber dann so weit nach der anderen Seite aus, daß die analytische Chemie fast ganz von der Bildfläche verschwand. Nur in bestimmten Schulen und in bestimmten Laboratorien wurde weiter analytisch geforscht. Glücklicherweise hat nunmehr das Pendel seine normale Schwingung wieder erreicht und der analytische Chemiker beginnt sein *come back*.»

Nun, für die deutschen Verhältnisse stimmt das nicht. In meinem schon oben erwähnten Vortrag im Jahre 1941 konnte ich darauf hinweisen, daß, schon nach dem Ersten Weltkrieg beginnend, die deutsche Industrie, den Wert der analytischen Chemie einschließlich der Mikromethodik klar erkennend, ihre analytischen Laboratorien stark ausgebaut und ihre analytischen Chemiker genau so wertgeschätzt hat wie die Forschungs- und Betriebschemiker. Die Betriebsausgaben allein der analytischen Zentrallaboratorien der ehemaligen I.G. Farbenindustrie betrugen damals schon etwa 6–7 Millionen Mark jährlich und stiegen bis zum Kriegsende noch weiter an.

Lassen Sie mich nunmehr aus meiner 28jährigen praktischen Erfahrung als analytischer Chemiker der Industrie zusammenfassen, was ich als Aufgaben der analytischen Chemie und damit auch des analytischen Chemikers betrachte:

1. die Unterstützung der Hochschul- und der Industrieforschung bei der Untersuchung der von den Forschern synthetisierten neuen Substanzen und bei der Aufklärung der Natur unbekannter Naturstoffe;
2. die Erhöhung der Produktionsausbeuten und damit Verbilligung der Erzeugung durch laufende Untersuchungen;
3. die Erleichterung der Einführung neuer Fabrikationsmethoden;
4. die Erhöhung der Sicherheit des Betriebes und der Belegschaft;
5. die Ausarbeitung schneller und einfacher, auch von Betriebsarbeitern nach kurzer Anlernung ausführbarer Betriebsanalysenmethoden;
6. den Einsatz aller Fortschritte der Wissenschaft und Technik zur Ausarbeitung zuverlässiger, universeller und schneller Methoden für allgemeine Bestimmungen einerseits und spezifischer Methoden mit hoher Empfindlichkeit für möglichst viele Einzelindividuen aller bekannten Verbindungsklassen;
7. Heranziehung eines guten Nachwuchses an Hilfskräften, und schließlich
8. Einflußnahme auf die Ausbildung des akademischen Nachwuchses an analytischen Chemikern.

Die Möglichkeiten der analytischen Chemie und ihrer Hilfsmittel sind ungeheuer groß, sowohl methodisch wie apparativ. Fast alle Operationen, die der synthetische Chemiker anwendet, sind auch zur Lösung analytischer

Probleme brauchbar und angewandt worden. Es sei nur an die Methoden der Oxydation und Reduktion, der Hydrolyse und Wasseranlagerung, der Veresterung und Umesterung, der Kupplung und Diazotierung, der Halogenierung und Halogenabspaltung, der Kondensation, Polymerisation und Depolymerisation, der Grignardierung, die kürzlich ihren fünfzigsten Geburtstag gefeiert hat, der DIELS-ALDER-Reaktion, der Oximierung, der Hydrierung, der Acetylierung, der Sulfierung und Sulfonierung, der Nitrierung und Nitrosierung, der Alkylierung und Entalkylierung usw. erinnert.

Unsere Kollegen von der Physik haben zusammen mit der optischen und elektrischen Industrie ihre physikalischen Methoden ausgebaut, verfeinert und praktisch narrenfest gemacht. Man kann die dafür erforderlichen Apparate heute in schön gekapselten, serienmäßig gebauten stabilen und betriebssicheren Industriemodellen kaufen. Wegen der Kürze der Zeit kann ich nur die wichtigsten erwähnen:

- die Polarographen mit photographischer oder – moderner – lichtelektrischer Registrierung der Stromspannungskurven zur raschen Bestimmung anorganischer und organischer Verunreinigungen, zur Bestimmung kathodisch reduzierbarer Verbindungen neben nicht reduzierbaren und zur Bestimmung kapillaraktiver Stoffe;
- die Röntgenspektrographen zur Strukturanalyse;
- die Ultrarotschreiber und Ultrarotspektrographen zur kontinuierlichen Überwachung von Gasen auf fremde, unerwünschte oder gefährliche Beimengungen und zur Bestimmung von Isomeren und Homologen nebeneinander (eine über das Ultrarot hinausgehende Mikrowellenspektroskopie kündigt sich bereits an);
- die modernen Spektrographen mit größter Dispersion und Ersatz des Phototeils durch lichtelektrische Zellen, die eine Bestimmung von dreizehn Legierungsbestandteilen in einer Stahlprobe in zwei Minuten gestatten,
- RAMAN- und die Massenspektrographen,
- die Spektrophotometer zur automatischen Registrierung ganzer Absorptionskurven im Sichtbaren, Ultraviolett und nahen Ultraviolett,
- die neuen Mikroskope mit Polarisation, Dunkelfeld- und Phasenkontrastverfahren und die Elektronenmikroskope, die alle als Kameraverfahren die Dokumentation der Ergebnisse gestatten.

An modernen Methoden sei noch die Adsorptionsanalyse (Chromatographie) sowohl an Säulen als auch an Papier erwähnt, die eine geradezu universelle Anwendung gefunden und bisher für unmöglich gehaltene Resultate erzielt hat.

Ähnlich allgemein anwendbar und apparativ einfach gestaltet wurde die schöne Wasserbestimmungsmethode von K. FISCHER durch Titration mit einer Lösung von Jod und schwefliger Säure in wasserfreiem Methanol-Pyridin-Gemisch. Sie läßt sich auch zur Bestimmung von Umsetzungen heranziehen, bei denen Wasser gebildet oder verbraucht wird.

Die Verwendung organischer komplexbildender Reagenzien zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Kationen hat immer größeren Umfang angenommen und sich besonders dann bewährt, wenn die entstehenden Komplexe durch organische Lösungsmittel ausgeschüttelt werden können. Hier sei besonders das Dithizon erwähnt.

Die Titration von schwachen Basen in wasserfreiem Eisessig mit Perchlorsäure und die von schwachen Säuren in Äthylendiamin mit alkoholischer Natronlauge bietet in vielen Fällen große Vorteile.

Die Verwendung anorganischer und organischer Ionenaustauscher, die elektrometrischen Methoden, die Lumineszenzanalyse, die Flammenspektroskopie, die Thermogravimetrie, die Methoden, die auf der Messung der Dielektrizitätskonstante bzw. der Anwendung von Ultraschall beruhen, die Beobachtung aller Schmelzvorgänge unter dem Mikroskop auf der Heizplatte, die radiometrische Analyse, die Analyse durch Kernumwandlung, die mikrobiologischen und biologischen Methoden, die automatischen Mikromethoden in der Elementaranalyse, die Tüpfelmethoden, die Mikroanalyse, die Dialyse und Diasolyse, die Molekulardestillation und die Feinfraktionierung, die Kolorimeter und *p*H-Meßgeräte, die Gegenstromextraktion usw. will ich nur kurz erwähnen mit dem Hinweis, daß manche der genannten Methoden noch den Nachweis und die Bestimmung von Mengen von $1 \cdot 10^{-11}$ g gestatten.

Wir sehen, die Zeiten haben sich geändert. In den frühesten Perioden der Chemie waren die Chemiker lange nicht so spezialisiert wie ihre Kollegen von heute. Sie waren noch ihre eigenen Glasbläser, Chemikalienlieferanten, Gerätebauer und Analytiker. Heute ist es schon nötig, daß der analytische Chemiker sich wieder spezialisiert, z. B. auf Mikrochemie, Spektroskopie usw. Der Überblick über die Vielzahl von Methoden wird immer schwieriger, die apparativen Einrichtungen immer komplizierter. Und doch ist es erforderlich, daß wenigstens eine größere Anzahl von analytischen Chemikern diesen Überblick behält. Die Zeit, sich diesen zu verschaffen, muß er dadurch gewinnen, daß er zur Durchführung der immer wiederkehrenden analytischen Aufgaben Hilfskräfte einsetzt, denen er durch bis ins Kleinste ausgearbeitete und festgelegte Untersuchungsmethoden die analytische Arbeit leicht und einfach macht. Dasselbe gilt für die Bedienung der speziellen Apparaturen. Die Hauptaufgabe des analytischen Chemikers bleibt also heute nur noch die Leitung der Laboratorien, ihre Organisation und die Aus- und Weiterbildung der Mitarbeiter, das Eingreifen bei neuen und schwierigen Aufgaben, die Verfolgung der Literatur, die Nachprüfung von dort neu beschriebenen und nicht zuletzt die Ausarbeitung neuer Methoden. Chemiker mit abgeschlossener Hochschulbildung sollten im analytischen Laboratorium nur dort eingesetzt werden, wo ihre Tätigkeit

nicht von Technikern, Laboranten oder Arbeitern übernommen werden kann.

Die moderne analytische Chemie beruht also in ihrem Erfolg auf der guten und reibungslosen Zusammenarbeit zwischen relativ wenigen vollakademisch ausgebildeten und auf analytische Chemie spezialisierten Chemikern und einer großen Anzahl von auf einzelne Gebiete der analytischen Methodik bzw. auf die Bedienung bestimmter Apparaturen spezialisierten, gut ausgebildeten und erfahrenen Technikern, Laboranten und Hilfskräften. Die Industrie ist – wenigstens in den größeren Werken – dazu übergegangen, sich diese Mitarbeiter selbst heranzuziehen. Auf die Dauer wird es sich aber als unbedingt zweckmäßig erweisen, diese Ausbildung auf die Hochschulen zu verlagern. Da die beiden Gruppen nach ihrer Ausbildung doch eng zusammenarbeiten müssen, ist es meiner Meinung nach nicht nur logisch, sondern auch unerläßlich, daß sie auch schon während ihrer Ausbildung zusammenarbeiten. Ich stelle mir diese gemeinsame Ausbildung etwa wie folgt vor: Zunächst einmal an einem größeren Hochschulort – besonders geeignet wäre ein solcher, an dem sich eine Technische Hochschule *und* eine Universität, vielleicht auch noch ein Kaiser-Wilhelm-Institut und in ihrem Umkreis auch größere Industrie befindet – wird ein «Institut für analytische Chemie» errichtet. Sein Leiter wird ein erfahrener analytischer Forscher und Lehrer sein. Das Personal dieses Instituts besteht nicht nur aus dem Institutsvorstand, seiner Sekretärin, den Assistenten, dem Glasbläser, dem Mechaniker und dem Heizer, sondern noch aus einer größeren Anzahl gut ausgebildeter, erfahrener Techniker und Laboranten, die natürlich erst allmählich herangezogen werden müssen. Ausgerüstet ist das Institut mit den modernsten Apparaturen und Einrichtungen. Die Einrichtungskosten und vielleicht auch einen Teil der laufenden Kosten übernimmt der Staat. Es führt im Lohn gegen Berechnung der Unkosten analytische Aufträge der am Hochschulinstitut befindlichen wissenschaftlichen Institute, natürlich auch von anderen Instituten und Hochschulen, sowie von der umliegenden interessierten Industrie durch und deckt mit diesen Einnahmen den restlichen Teil seiner Ausgaben. Auf der Basis der sich dabei einstellenden vielseitigen analytischen Tätigkeit über das ganze Gebiet der Chemie hinweg ergibt sich für den Institutsleiter und seine Assistenten ein weites fruchtbares Gebiet für die analytische Forschung und die praktische Arbeit. Die nach mehrsemestriger Tätigkeit an diesem Institut von dort abgehenden Assistenten *(graduate analyst)* werden von der Industrie außerordentlich gesucht sein. Diejenigen, die Neigung zur wissenschaftlichen Laufbahn haben, werden den akademischen Nachwuchs für das Lehrfach der analytischen Chemie stellen. Da, wie ich schon oben ausführte, das Studium der analytischen Chemie ein auf das Grundstudium der Chemie aufgesetztes Spezialstudium sein soll, werden als Assistenten Chemiker mit abgeschlossenem Chemiestudium (mindestens Diplom-Chemiker, nicht ohne Schaden erst nach erfolgter Promotion) eingesetzt.

Die an dem Institut tätigen analytischen Laboranten und Techniker *(undergraduate analyst)* werden nach mehrjähriger Tätigkeit am Institut ebenfalls sicher in der Industrie gute Arbeitsmöglichkeit und entsprechende Bezahlung finden. Ihr Nachschub erfolgt im allgemeinen durch die Aufnahme von Laboranten-Lehrlingen mit guter Volksschulbildung, gelegentlich auch durch Abiturienten oder Chemie-Studierende, denen bei guter Qualifikation die Mittel zum Weiterstudium nicht mehr zur Verfügung stehen und am Institut über den Laboranten hinweg zum analytischen Techniker ausgebildet werden. Auch von ihnen wird ein bestimmter Prozentsatz beim Institut als Stammausbilder verbleiben und dort eine Lebensstellung finden.

Selbstverständlich sind an diesem Institut auch einige Gastplätze vorhanden für Herren mit abgeschlossener Hochschulausbildung anderer Richtungen, die sich über die Möglichkeiten der modernen Analysenmethoden unterrichten und sich für einige Zeit dieser Spezialausbildung widmen wollen.

Meine Damen und Herren! Ich bin damit am Schluß meiner Ausführungen angelangt. Ich glaube, Ihnen gezeigt zu haben, welche gewaltige Bedeutung man der analytischen Chemie, vor allen Dingen auch im Ausland, zumißt. Ich habe Ihnen das ungeheure Ausmaß an Aufgaben für die analytische Chemie gezeigt und zum Schluß ausgeführt, daß der Einsatz analytischer Chemiker zur Durchführung laufender und immer wiederkehrender Analysen, selbst wenn diese ein hohes Maß von Erfahrung und Geschicklichkeit und komplizierte Apparaturen erfordern, ein Fehleinsatz wissenschaftlicher Potenz wäre. Dadurch ergibt sich aber ohne weiteres die Notwendigkeit einer Reform bzw. überhaupt erst einer richtigen Gestaltung der Ausbildung des analytischen Chemikers, etwa in der von mir als Diskussionsbasis skizzierten Form.

# Über Fortschritte in der organischen Mikroanalyse, insbesondere in der Bestimmung funktioneller Gruppen*

Von Dr. Hans Lieb

Medizinisch-chemisches Institut der Universität in Graz

Vor mehr als vierzig Jahren hatte Fritz Pregl die ersten Versuche angestellt, um die Elementaranalyse organischer Verbindungen mit Substanzmengen unter 10 mg auszuführen. Die Ergebnisse seiner umfangreichen Untersuchungen hat Pregl in der 1917 erschienenen Monographie «Die quantitative organische Mikroanalyse» niedergelegt. Dieses Werk, später von H. Roth bearbeitet, liegt nun schon in sechster Auflage vor. Bald nach Bekanntwerden der neuen Methodik hat sie ihren Siegeszug durch die Welt angetreten, und heute gibt es kaum noch ein organisch-chemisches Laboratorium an den Hochschulen und in der Industrie, wo nicht die Elementaranalyse auf mikrochemischem Wege, d. h. mit Einwaagen von etwa 5 mg, ausgeführt werden. Damit Hand in Hand hat sich auch auf anderen Gebieten die mikrochemische Arbeitstechnik rasch verbreitet, wozu insbesondere auch die Veröffentlichungen Friedrich Emichs in Graz wesentlich beigetragen haben. Einen besonderen Impuls scheint mir die organische Mikroanalyse dadurch erhalten zu haben, daß die Schwedische Akademie der Wissenschaften im Jahre 1923 Fritz Pregl den *Nobel-Preis* für Chemie verlieh.

Wenn wir nun die Fortschritte betrachten, die seit Erscheinen der Preglschen Monographie in der Mikroelementaranalyse erzielt wurden, so sind zwar verschiedene Verbesserungen und Abänderungen der Verfahren vorgeschlagen und zum Teil auch eingeführt worden. In vielen Laboratorien wird aber trotzdem auch heute noch nach den Originalmethoden Pregls mit bestem Erfolg gearbeitet, allerdings unter Berücksichtigung der inzwischen gewonnenen Erkenntnisse über die Fehlerquellen bei der *Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes*. Darüber haben in erster Linie M. Boetius (Dresden 1931) und J. Lindner (Innsbruck 1935) ausführlich berichtet. Die *Universalfüllung* des Verbrennungsrohres, wie sie Pregl für die C–H-Bestimmung angegeben hat, hat sich bewährt, und auf die Verwendung von Bleidioxyd bei der Analyse stickstoffhaltiger Substanzen wird auch heute noch kaum verzichtet, obwohl es einige unerwünschte Eigenschaften aufweist. Die verschiedenen Vorschläge, das Bleidioxyd durch andere Mittel zu ersetzen, haben sich nicht allgemein durchgesetzt. Für die Absorption des Wassers wird heute statt des Calciumchlorids meistens Magnesiumperchlorat oder Phosphorpentoxyd auf Bimsstein, für die des Kohlendioxyds statt Natronkalk Natronasbest (Ascarite) oder ein Gemisch beider verwendet. Die Form der *Absorptionsapparate*, wie sie Pregl konstruiert hat, hat sich ebenfalls bewährt. Es liegen genaue Untersuchungen darüber vor, wie weit die kapillaren Verengungen sein dürfen, damit die Apparate unter normalen klimatischen Bedingungen die notwendige Gewichtskonstanz aufweisen; denn diese kommen ohne Verschluß zur Wägung. Schon im Jahre 1919 haben E. Müller und K. Willenberg eine Apparatur für die C–H-Bestimmung angegeben, wobei unter Vermeidung von Gummiverbindungen alle Apparateteile durch Schliffe verbunden und verschließbare Absorptionsapparate mit Hähnen angewendet werden. Derartige Vorschläge wurden auch später mehrfach gemacht; man hat insbesondere verschiedene Formen von verschließbaren Absorptionsapparaten beschrieben (K. Blumer, K. Bürger, A. Friedrich, E. Abrahamczik). Aber nur unter sehr ungünstigen klimatischen Verhältnissen (große Feuchtigkeit, hohe Temperatur) ergibt sich die Notwendigkeit, verschließbare Apparate zu verwenden.

Einen wesentlichen Fortschritt bedeutet die Einführung der elektrischen Heizung statt der Gasheizung und die *Vollautomatisierung*, wie sie zuerst H. Reihlen und E. Weinbrenner durchgeführt haben und wie sie später W. Zimmermann (1943) angegeben hat. So ist es möglich geworden, daß bei achtstündiger Arbeitszeit mühelos dreizehn C–H-Analysen ausgeführt werden können. Die heute zur Verfügung stehenden gut durchkonstruierten *Automaten* (Hösli, Schweiz, Kirsten-Norstedt, Schweden) erleichtern die Arbeit außerordentlich.

Auf andere Methoden der C–H-Bestimmung sei nur kurz hingewiesen. J. Lindner bestimmt die Verbrennungsprodukte $H_2O$ und $CO_2$ maßanalytisch und erzielt dabei sehr genaue Wasserstoffwerte. Das Wasser wird mit Naphtyloxychlorphosphin umgesetzt und die entstehende Salzsäure titriert. Hiefür ist allerdings eine komplizierte Absorptionseinrichtung erforderlich. Die Methode hat ebenso wie die gasvolumetrische Mikrobestimmung des Kohlenstoffes von C. H. Graenacher (1927) keine allgemeine Verbreitung gefunden. Vielleicht wird die neuestens von J. Unterzaucher (1950) angegebene Methode Bedeutung erlangen. Dabei werden die Verbrennungsprodukte $H_2O$ und $CO_2$ nach dem Prinzip der Sauerstoffbestimmung über einen Kohlekontakt bei 1120° geleitet und dadurch zu Kohlenmonoxyd reduziert. Dieses wird nach dem bei der Sauerstoffbestimmung beschriebenen Verfahren bestimmt. 1 mg C entspricht 19,98 cm³ n/50-Natriumthiosulfat und 1 mg H entspricht 59,52 cm³ n/50-Natriumthiosulfat. Daher sind auch noch mit Einwaagen von einigen Zehntelmilligramm Substanz brauchbare Resultate zu erzielen.

* Vortrag, gehalten vor der «Association des Chimistes de Genève» am 5. März 1951.

Schließlich hat bei der Mikro-C–H-Bestimmung auch das Prinzip von DENNSTEDT mit Platin als Kontakt unter Verwendung von verschließbaren Absorptionsapparaten Anwendung gefunden (u. a. von K. BÜRGER, 1939).

Einen großen Fortschritt in der Elementaranalyse bedeutet es, daß das Problem der *Sauerstoffbestimmung* nun als gelöst bezeichnet werden kann. Nach dem von M. SCHÜTZE angegebenen Verfahren wird die sauerstoffhaltige organische Substanz im Stickstoffstrom vergast und verkrackt und die Dämpfe über einen auf 1120° erhitzten Kohlekontakt geleitet. Das dabei entstehende Kohlenmonoxyd wird mit Jodpentoxyd bei 120° zu Kohlendioxyd oxydiert, das in Freiheit gesetzte Jod in Natronlauge aufgefangen und nach Oxydation zu Jodat jodometrisch bestimmt. Dieses Verfahren wurde von W. ZIMMERMANN (1939) und von J. UNTERZAUCHER (1940) für Einwaagen von 2–4 mg umgearbeitet. Im kontinuierlichen Betrieb dauert die Analyse nur rund dreißig Minuten und die Ergebnisse sind sehr genau. 1 mg Sauerstoff entspricht 7,5 cm³ n/50-Natriumthiosulfat.

Zu den einfachsten und besonders leicht ausführbaren Mikromethoden gehört die von PREGL ausgearbeitete *Bestimmung des Stickstoffes* nach DUMAS. Dieses Verfahren hat ohne wesentliche Abänderungen in den meisten Laboratorien Eingang gefunden. Die einzige dem PREGL-Verfahren anhaftende Schwierigkeit, daß nämlich bei der Überführung des Stickstoffes in das Azotometer eine ganz bestimmte Gasstromgeschwindigkeit eingehalten werden muß, konnte W. ZIMMERMANN (1943) unter Beibehaltung der Rohrfüllung nach PREGL durch Anbringen von *zwei Druckausgleichgefäßen* vor dem Verbrennungsrohr überwinden. Während der eigentlichen Verbrennung entfällt das Durchleiten von Kohlendioxyd und das Ableiten der Verbrennungsgase, die sich im Druckausgleichgefäß ansammeln. Bei der Überführung der Gase mittels $CO_2$ in das Azotometer spielt die Stromgeschwindigkeit keine große Rolle. Für Serienanalysen verwendet man statt des KIPPschen Apparates zur Entwicklung von $CO_2$ Kohlensäureschnee (Trockeneis) in einer Thermosflasche. Ein von A. MÜLLER (1948) angegebenes Azotometer ist so konstruiert, daß die 50-prozentige Kalilauge mit dem Kautschukschlauch nicht in Berührung kommt. Es liegen auch gelungene Versuche vor, die Substanz wie bei der C–H-Bestimmung im Schiffchen einzuwägen und unter dauernder Belassung der Rohrfüllung mittels der sogenannten Umkehrspülung, die auch bei der Sauerstoffbestimmung von UNTERZAUCHER Anwendung gefunden hat, in das Rohr einzuführen und im $CO_2$-Strom zu verbrennen (GYSEL, 1939). Für schwer verbrennliche Substanzen schlägt J. UNTERZAUCHER (1950) die Verwendung von sauerstoffhaltigem $CO_2$ vor. Das aus Trockeneis sich entwickelnde $CO_2$ wird durch eine Flasche mit 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd geleitet und der überschüssige Sauerstoff am Ende des Verbrennungsrohres durch erhitztes Kupfer gebunden. Auch für die Stickstoffbestimmung nach DUMAS-PREGL stehen bereits Automaten zur Verfügung.

Die Mikrobestimmung des *Stickstoffes nach dem Prinzip von* KJELDAHL ist durch ein von A. FRIEDRICH (1933) angegebenes Aufschlußverfahren mit Jodwasserstoffsäure nunmehr generell anwendbar geworden, gleichgültig in welcher Bindung der Stickstoff vorliegt. Für die Destillation des Ammoniaks hat sich der Apparat von PARNAS-WAGNER in der Modifikation von PREGL-HAACK als besonders geeignet erwiesen.

Schließlich wurde die *Bestimmung des Stickstoffes durch Hydrierung* nach TER MEULEN von A. LACOURT (1940) für Milligrammeinwaagen umgearbeitet. Der Stickstoff wird durch Erhitzen der Substanz im Wasserstoffstrom in Gegenwart von fein verteiltem, mit Thoriumoxyd aktiviertem Nickel bei etwa 250° in Ammoniak übergeführt und dieses maßanalytisch bestimmt.

Von den zahlreichen Mikromethoden zur *Bestimmung der Halogene* in organischen Substanzen hat sich sowohl das von PREGL angegebene Mikro-CARIUS-Verfahren wie auch die Bestimmung mittels des *Perlen-(Spiral)-Rohres* (Verbrennung der Substanz im Sauerstoff und Überleiten über Platin und Fällen als Halogensilber) bewährt. Nur die Jodbestimmung führt man zweckmäßig auf maßanalytischem Wege nach TH. LEIPERT aus. Das in Natronlauge aufgefangene Jod wird mit Brom und Eisessig zu Jodsäure oxydiert und nach Umsetzung mit Kaliumjodid das Jod mit Thiosulfat titriert.

Besonders einfach und rasch gestaltet sich die Halogenbestimmung nach der Methode von WURZSCHMITT (1950). Die Substanz wird in einer Universalbombe aus Nickel mit etwa 10 cm³ Inhalt mit *Natriumperoxyd* unter Verwendung von *Äthylenglykol* als Zündmittel aufgeschlossen, wobei die Bombe auf nur etwa 60° erhitzt werden muß. Chlor und Brom werden dann gravimetrisch als Silberhalogenide, Jod, das als Jodat vorliegt, maßanalytisch mit Thiosulfat bestimmt.

Für die Bestimmung von Spuren von Jod in biologischem Material bestehen besondere Verfahren, auf die nur hingewiesen werden kann.

Auch zur Bestimmung der Halogene nach der Hydriermethode von TER MEULEN ist ein Mikroverfahren ausgearbeitet worden. Auf dieses und mehrere weitere Verfahren kann aus Mangel an Zeit nicht näher eingegangen werden.

Für die *Bestimmung des Schwefels* hat PREGL ebenfalls zwei prinzipiell verschiedene Verfahren ausgearbeitet. Bei dem einen findet das Prinzip von CARIUS Anwendung, bei dem anderen wird die Substanz im Perlenrohr im Sauerstoff verbrannt, die Gase über einen Platinkontakt geleitet und dann in der mit Wasserstoffsuperoxyd befeuchteten Perlenschicht absorbiert. Die Bestimmung erfolgt gravimetrisch als Bariumsulfat in einem GOOCH-NEUBAUER-Tiegel.

Weitaus bequemer und rascher durchführbar ist jedoch die Schwefelbestimmung, die zunächst von K. BÜRGER (1941) versucht und in verbesserter und brauch-

barer Form erst von W. ZIMMERMANN (1943) ausgearbeitet wurde. Die Substanz wird im geschlossenen Röhrchen mit Kalium aufgeschlossen und dabei der Schwefel in Kaliumsulfid übergeführt. Der daraus in Freiheit zu setzende Schwefelwasserstoff wird in einer besonderen Apparatur in eine mit Cadmium- und Natriumacetat beschickte Vorlage eingeleitet. Die Cadmiumsulfidaufschwemmung wird dann zu einer angesäuerten Jodlösung abgelassen und nach Zurücktitrieren des unverbrauchten Jods in der üblichen Weise mit n/50-$Na_2S_2O_3$ aus dem Jodverbrauch der Schwefelgehalt berechnet. Diese Methode liefert sehr genaue Resultate und ist universell auf organische und anorganische Substanzen anwendbar. Besondere Aufmerksamkeit erfordert dabei der Aufschluß mit Kalium.

Für die Bestimmung weiterer Elemente in organischen Verbindungen stehen ebenfalls exakte Mikromethoden zur Verfügung, wie z. B. für die Bestimmung des *Phosphors*, *Arsens*, *Selens* sowie auch für die *Bestimmung von Metallen*, worauf an dieser Stelle nur hingewiesen werden kann.

Von besonderem Interesse für die Konstitutionsaufklärung organischer Verbindungen ist die quantitative *Bestimmung funktioneller Gruppen*. Mit der Bestimmung solcher Gruppen unter Verwendung von wenigen Milligrammen Substanz hat sich ebenfalls F. PREGL als Erster erfolgreich beschäftigt. Ich verweise auf die mikroanalytische *Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen* nach dem Prinzip von ZEISEL. Der besonders einfache Apparat von PREGL hat seither einige Verbesserungen erfahren. Ein von M. FURTER (1938) angegebener Apparat gestattet durch Anbringung von Schliffen und Verwendung von Doppelkölbchen auch die Bestimmung bei sehr flüchtigen Substanzen und solchen mit hohem Dampfdruck. Einen besonderen Fortschritt bedeutet es, daß die Alkoxylbestimmung nach einem von F. VIEBÖCK und C. BRECHER (1930) angegebenen Verfahren auch *maßanalytisch* durchgeführt werden kann. Dabei wird das Jodalkyl in einer Lösung von Natriumacetat-Eisessig mit etwas Brom aufgefangen und dadurch das Jod zu Jodsäure oxydiert und dieses in der üblichen Weise mit Thiosulfat titriert.

Auf die mikroanalytische Bestimmung von Methoxylneben Äthoxylgruppen sei nur hingewiesen, insbesondere auf die Verfahren von W. KÜSTER und W. MAAG (1923), von M. FURTER (1938), A. FRIEDRICH (1929).

Nach dem Prinzip der Methode von J. HERZIG und H. MEYER zur *Bestimmung der Alkylgruppe am Stickstoff* (Methylimidbestimmung) hat ebenfalls F. PREGL eine Mikromethode geschaffen. Der hiefür erforderliche Apparat wurde von A. FRIEDRICH (1929) verbessert. Das Jodalkyl wird wie bei der Alkoxylbestimmung in alkoholischer Silbernitratlösung aufgefangen und das entstehende Silberjodid gravimetrisch bestimmt. Auch bei diesem Verfahren ist die maßanalytische Bestimmung nach VIEBÖCK-BRECHER der gravimetrischen vorzuziehen, da diese bei S-Methylgruppen versagt, jene aber zur Bestimmung solcher Gruppen geeignet ist.

Viel Arbeit und Mühe erforderte die Ausarbeitung einer exakten Methode zur *Bestimmung der Acetylgruppe*. Dieses Problem war in den letzten dreißig Jahren oft Gegenstand eingehender Untersuchungen. Mehrere Schwierigkeiten waren zu überwinden, die Wahl des richtigen Verseifungsmittels, die Art der Destillation der Essigsäure und deren maßanalytische Bestimmung. Ohne auf alle Veröffentlichungen im einzelnen eingehen zu können, sei nur erwähnt, daß die meisten Verfahren nur ein Verseifungsmittel anwenden und die Essigsäure im Vakuum abdestillieren. Da bei Verwendung von Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure als Verseifungsmittel auch Schwefeldioxyd entsteht und mit der Essigsäure überdestilliert, müssen besondere Maßnahmen getroffen werden, um die dadurch entstehende Fehlerquelle auszuschalten. P. PREGL und A. SOLTYS (1929) schalten den Fehler dadurch aus, daß ein mit primärem Kaliumphosphat gefülltes U-Rohr zwischen Destillationskölbchen und Vorlage eingeschaltet wird. A. FRIEDRICH und S. RAPPAPORT (1932) destillieren die Essigsäure im Vakuum in eine vorgelegte Lösung von Jod in Jodkalium, um das Schwefeldioxyd zu oxydieren. Bei der von K. FREUDENBERG und E. WEBER (1925) angegebenen Halbmikromethode, die von E. WIESENBERGER (1942) zu einer Mikromethode umgearbeitet wurde, wird mit alkoholischer Toluolsulfonsäure verseift und die Essigsäure als Ester abdestilliert.

Einen großen Fortschritt bedeutet das Verfahren von R. KUHN und H. ROTH (1933). Die Verseifung der gelösten Substanz wird mit verschiedenen Mitteln, insbesondere mit methylalkoholischer Natronlauge und die Essigsäuredestillation aus schwefelsaurer Lösung mit Wasserdampf unter Atmosphärendruck vorgenommen. Die Methode gestattet auch die *Bestimmung von C-Methylgruppen* durch Oxydation mit Chromsäure. Zur vollständigen Übertreibung muß dabei wenigstens viermal destilliert und jedes Teildestillat gesondert titriert werden. Auch bei diesem Verfahren gehen andere saure Bestandteile in Spuren in das Destillat über. Erst E. WIESENBERGER (1946) ist es gelungen, ein einwandfreies Verfahren mit einer gut durchkonstruierten Apparatur zu entwickeln, die allen Anforderungen entspricht, wobei auch ein konstanter Blindwert ermittelt werden kann. Die quantitative Überführung der Essigsäure erfolgt durch mehrmaliges Destillieren bei Atmosphärendruck unter jedesmaligem Ersatz der überdestillierten Flüssigkeit von 2 cm³ durch Wasser, bis man insgesamt 30–35 cm³ Destillat erhalten hat. Darin wird dann nach vorherigem Aufkochen zur Entfernung von $CO_2$ die Essigsäure durch eine einmalige Titration ermittelt. Der Apparat gestattet die Verseifung mit verschiedenen Verseifungsmitteln und auch die Bestimmung von C-Methylgruppen durch Oxydation mit Chromsäure nach der Methode von KUHN und L'ORSA.

Auf Grund der Beobachtung von L. TSCHUGAEFF (1902),

daß organische Verbindungen, die saure oder basische wasserstoffhaltige Gruppen (Carboxyl-, Hydroxyl-, Sulfhydril-, Amino-, Imino-Gruppen) enthalten, mit Methylmagnesiumjodid in indifferentem Medium rasch und quantitativ unter Bildung der äquivalenten Menge Methan reagieren, hat TH. ZEREWITINOFF (1907) ein quantitatives Verfahren zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes ausgearbeitet. Mit dessen Übertragung in den Mikromaßstab hat sich zuerst B. FLASCHENTRAEGER (1925) beschäftigt. Eine brauchbare Mikromethode, mit welcher blindwertfrei gearbeitet werden kann, wurde jedoch erst von H. ROTH (1932) geschaffen. Da das GRIGNARD-Reagens (in Isoamyläther) gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff äußerst empfindlich ist, muß die Reaktion in reinem, trockenem Stickstoff unter Verwendung von absolut wasserfreier und reiner Lösungsmittel (Anisol, Anethol, Pyridin) durchgeführt werden. ROTH hält das GRIGNARD-Reagens in verschmolzenen Ampullen unter Stickstoff vorrätig, wo es unbegrenzt haltbar ist. Im Jahre 1936 beschrieb A. SOLTYS einen Apparat zur mikroanalytischen Bestimmung des aktiven Wasserstoffes, der mehrere Vorteile aufweist. Das GRIGNARD-Reagens ist in einem mit dem Apparat durch Glas verbundenen Vorratsgefäß für etwa fünfzig Bestimmungen unter Stickstoff untergebracht und kann daraus durch Stickstoffüberdruck jederzeit, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen, in der erforderlichen Menge in das Reaktionsgefäß übergeführt werden. Der Apparat gestattet aber auch die *Rücktitration des unverbrauchten* GRIGNARD-*Reagens* und damit Schlüsse auf die Anwesenheit von Atomgruppen, die zwar kein Methan liefern, wohl aber Reagens verbrauchen, wie z. B. die Carbonyl-, Cyan-, Nitrogruppe, Ester. Unter Aufspaltung der Doppelbindung wird Methylmagnesiumjodid angelagert. Man wird dadurch bei Verbindungen unbekannter Konstitution auf gewisse Atomgruppen aufmerksam.

Das seit 1946 als starkes Reduktionsmittel zugängliche und für präparative Zwecke vielfach verwendete *Lithiumaluminiumhydrid* wird seit 1949 auch für quantitative analytische Untersuchungen herangezogen. J. A. KRYNITZKY, J. E. JOHNSON und A. W. CARHART studierten die Einwirkung des Reagens auf solche Substanzen, die aktiven Wasserstoff enthalten. In einer besonderen Apparatur wird zu einer ätherischen Lösung des Hydrids die Substanz in einer Menge von 0,3–0,4 g gegeben und der entwickelte Wasserstoff durch Messung der Druckzunahme bestimmt. Alle Substanzen, die aktiven Wasserstoff enthalten, reagieren mit dem Hydrid unter Entwicklung der äquivalenten Menge Wasserstoff. Nitrogruppen werden zu Azogruppen, Ketone, Ester, Säurechloride und Anhydride zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Kohlenstoffdoppelbindungen werden in der Kälte nicht angegriffen. Beeinträchtigt wird die Anwendung des Lithiumaluminiumhydrids für quantitative Zwecke dadurch, daß es nur in wenigen Lösungsmitteln genügend löslich ist, in denen auch die zu untersuchende Substanz löslich sein muß. Als Lösungsmittel kommen in Betracht: in erster Linie Diäthyläther, dann Di-n-propyläther, Di-n-butyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan. Völlige Wasserfreiheit muß bei deren Reinigung erreicht werden. Das Hydrid ist bei Zimmertemperatur praktisch beständig, aber äußerst feuchtigkeitsempfindlich.

Für die *mikroanalytische Bestimmung des aktiven Wasserstoffes mit Lithiumaluminiumhydrid* benützten wir (LIEB und SCHÖNIGER, 1950) zunächst den vorher erwähnten von A. SOLTYS angegebenen Apparat. Die Gasbürette wurde in einen Glasmantel so eingebaut, daß dieser mit Wasser gefüllt werden kann. Obwohl der Diäthyläther das beste Lösungsmittel für das Hydrid ist – man kann 30prozentige Lösungen herstellen –, mußten wir wegen seines hohen Dampfdruckes darauf verzichten, zumal auch das Volumen der verwendeten Gasbürette nicht ausgereicht hätte. Wir verwendeten dafür den Di-n-propyläther, mit welchem man 10prozentige Hydridlösungen herstellen kann. Das Lösungsmittel kann man in dem Vorratsgefäß der Apparatur von SOLTYS unter Wasserstoff vorrätig halten und daraus nach Bedarf entnehmen. Vor jeder Versuchsreihe müssen einige Leerwertbestimmungen ausgeführt werden. Dazu wird das Hydrid in das frisch getrocknete Reaktionsgefäß gebracht und nach dessen Anschluß durch den Apparat ein Wasserstoffstrom geleitet, der durch Anwendung einer Ventilflasche mit Quecksilber den notwendigen Überdruck zur Füllung der Bürette erzeugt. Nach Eintauchen des Reaktionsgefäßes in ein großes Gefäß mit Wasser von Zimmertemperatur und Füllen des Kühlmantels mit Wasser von derselben Temperatur wird zehn Minuten geschüttelt. Im ganzen System muß gleiche Temperatur herrschen. Nach Einstellung der Gasbürette auf Null wird der Apparat auf Dichtheit geprüft und dann 0,5 cm³ Lösungsmittel zugesetzt. Bei ständigem Unterdruck des Systems wird noch fünfzehn Minuten geschüttelt und dann das Gasvolumen abgelesen. Der Leerwert ergibt sich nach Abzug des Volumens des zugesetzten Lösungsmittels. Er ist zurückzuführen auf den Dampfdruck des Lösungsmittels und die geringe Wasserstoffmenge, die sich aus der Einwirkung des Hydrids auf das Lösungsmittel und aus einer geringfügigen Zersetzung des Hydrids zusammensetzt. Bei der Temperatur von 19–21° betrug unser Leerwert 0,8–1 ml. Die Bestimmung der reaktionsfähigen Gruppen wird mit Einwaagen von 3–5 mg in der gleichen Weise durchgeführt. Für die Analyse von Flüssigkeiten ist ein besonderes Reaktionsgefäß notwendig. Es besitzt auch eine seitliche Öffnung mit Schliff und Hahn. An die Hahnspindel ist ein Glaslöffelchen angeschmolzen zur Aufnahme des Hydrids. Dieses wird erst nach Einbringen des Lösungsmittels und der Substanz durch Drehen des Hahnes um 180° zugesetzt.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate ergaben bei den aromatischen Nitro- und Oxyverbindungen interessante Zusammenhänge zwischen der Stellung der

funktionellen Gruppen und ihrer Reaktionsfähigkeit mit Lithiumaluminiumhydrid. Darüber werden wir an anderer Stelle berichten.

Die gasvolumetrische Messung des Wasserstoffes weist immerhin wegen des Temperatureinflusses mancherlei Schwierigkeiten und Fehlermöglichkeiten auf. Außerdem ist der Leerwert im Verhältnis zu dem Gasvolumen, das man bei Anwendung von 3–5 mg Substanz erhält, unverhältnismäßig groß. Daher hat W. SCHÖNIGER (1950) den Versuch unternommen, den bei der Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid entstehenden Wasserstoff in reinem Stickstoffstrom als Treibgas über Kupferoxyd zu Wasser zu verbrennen und dieses nach dem Verfahren von UNTERZAUCHER zur Bestimmung des Sauerstoffes jodometrisch zu bestimmen. Als Reaktionsgefäß dient das für die Analyse von Flüssigkeiten schon vorher erwähnte Gefäß mit seitlichem Schliff und Hahn samt Glaslöffel. Eine daran angeschaltete Ausfrierfalle mit Kohlensäureschnee und Aceton dient zur Entfernung von mitgerissenen Lösungsmitteldämpfen. Das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch wird dann über eine auf 500° erhitzte Schicht von Kupferoxyd und Kupfer und darauf über einen auf 1120° erhitzten Kohlekontakt im Quarzrohr geleitet. Die Substanz wird in einer Menge von 2–5 mg in ein Glasnäpfchen eingewogen und später mittels des Löffels am Hahn in die Hydridlösung eingeworfen. Die Hydridlösung kann man in Ampullen unter Stickstoff vorrätig halten. Da die Lösung etwa 10prozentig ist, läßt sie sich für mehrere aufeinanderfolgende Bestimmungen verwenden. Die mit diesem Verfahren erhaltenen Resultate sind sehr befriedigend.

Für die *Bestimmung der Carbonylgruppe*, der charakteristischen Atomgruppe der Aldehyde und Ketone, sind mehrere Makroverfahren angegeben, von denen keines allgemein anwendbar ist. Am bekanntesten ist die Methode von STRACHE. Die Carbonylverbindung wird mit einer gemessenen Menge von Phenylhydrazin zum Hydrazon umgesetzt und das überschüssige Phenylhydrazin aus der Menge des durch Zersetzung desselben mit FEHLINGscher Lösung in Freiheit gesetzten Stickstoffes ermittelt.

$$2C_6H_5NH \cdot NH_2 + 3O = 2N_2 + C_6H_6 + C_6H_5OH + 2H_2O$$

Dieses Prinzip hat v. FALKENHAUSEN (1934) für Mikroeinwaagen angewendet. Dabei bediente er sich eines etwas abgeänderten Apparates zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach ZEREWITINOFF-FLASCHENTRAEGER. Abgesehen davon, daß viele Carbonylverbindungen mit Phenylhydrazin nicht oder nur unvollständig reagieren, erhält man auch bei reaktionsfähigen Verbindungen öfter schwankende Werte, da offenbar unter anscheinend gleichen Bedingungen die Reaktion mit Phenylhydrazin doch nicht gleichmäßig verläuft. Durch einige Abänderungen in der Versuchsanordnung konnten wir (LIEB und SCHÖNIGER, 1950) zwar den Blindwert, den FALKENHAUSEN angibt, so weit erniedrigen, daß er praktisch nicht mehr berücksichtigt werden muß, aber die Resultate zeigten trotzdem manchmal größere Streuungen.

Diese Feststellungen veranlaßten uns (SCHÖNIGER und LIEB, 1951) weitere Versuche anzustellen und statt des Phenylhydrazins das *2,4-Dinitrophenylhydrazin* zu verwenden. Dieses für qualitative Zwecke schon oft verwendete Reagens reagiert schon in der Kälte mit vielen Carbonylverbindungen quantitativ und gibt sehr schwer lösliche Hydrazone. Nach unseren bisherigen Feststellungen an einer großen Zahl von Carbonylverbindungen erhält man mit diesem Reagens wesentlich bessere Resultate als nach dem Verfahren mit Phenylhydrazin. Bei ein und derselben Substanz erhält man gut übereinstimmende Werte.

Die in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel gelöste Substanz (2–5 mg) wird mit einem Überschuß einer etwa 6,5prozentigen salzsauren Lösung von Dinitrophenylhydrazin versetzt und das Gemisch bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Die Reaktionsdauer ist bei den verschiedenen Substanzen sehr verschieden lang. Das ausgeschiedene Dinitrophenylhydrazon wird in einem besonderen Schliffkolben, der eine Schliffkappe trägt, auf einen darauf aufsetzbaren Glasfiltertiegel abgesaugt und mit wenig Salzsäure ausgewaschen. Im Filtrat wird das überschüssige Dinitrophenylhydrazin mit Titantrichlorid zur entsprechenden Aminoverbindung reduziert und darauf das nichtoxydierte Titanchlorid mit einer Eisen(III)-Ammoniumsulfatlösung titriert. Zu diesem Zwecke wird zunächst mittels eines aufsetzbaren Winkelrohres Stickstoff durch die Flüssigkeit geleitet, diese mit Salzsäure-Flußsäure angesäuert, 1 $cm^3$ Titantrichloridlösung zugesetzt und unter ständigem Durchleiten von Stickstoff zehn Minuten lang aufgekocht. Nach dem Abkühlen und Zugabe von Ammoniumrhodanidlösung als Indikator wird das nichtoxydierte Titantrichlorid unter weiterem Durchleiten von Stickstoff mit n/20-Eisenammoniumsulfatlösung maßanalytisch bestimmt. Zur vollständigen Reduktion werden für 1 Mol Dinitrophenylhydrazin 12 Äquivalente Titantrichlorid verbraucht. Vor jeder Serie von Bestimmungen wird mit den gleichen Mengen an Reagenslösungen eine Leerwertbestimmung durchgeführt.

Damit glauben wir einen wesentlichen Fortschritt bei der mikroanalytischen Bestimmung der Carbonylgruppe erreicht zu haben.

Das Problem der mikroanalytischen *Bestimmung der Doppelbindungszahl* ist zwar durch die differentialmanometrische Methode von R. KUHN und E. F. MÖLLER gelöst, erfordert jedoch eine kostspielige Apparatur. Daher hat W. SCHÖNIGER im PREGL-Laboratorium (1950) den Versuch unternommen, die von A. SOLTYS angegebene Apparatur zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes zur *gasvolumetrischen Mikrobestimmung der Zahl der Kohlenstoffdoppelbindungen* durch katalytische Hydrierung zu verwenden. In einem Gefäß von ähnlicher Form, wie es für die maßanalytische Bestimmung des Wasser-

stoffes mit Lithiumaluminiumhydrid verwendet wird, wird mit Palladiumrohr oder RANEY-Nickel als Katalysator in 2 cm³ Hydrierlösung mit 2–5 mg Substanz die Reaktion bei einem Überdruck von etwa 6 cm Quecksilbersäule unter längerem Schütteln oder elektromagnetischem Rühren so lange durchgeführt, bis die Volumsabnahme aufgehört hat. Die Differenz vor und nach der Umsetzung ergibt die aufgenommene Wasserstoffmenge in Millilitern. Die Methode eignet sich für die Bestimmung leicht hydrierbarer Substanzen.

Auf einige weitere Mikromethoden zur Bestimmung funktioneller Gruppen, auf die Bestimmung der Carboxylgruppe sowie von Aminosäuren durch Titration, von Aminogruppen nach VAN SLYKE, ferner auf die verschiedenen Mikromethoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes und anderer physikalischer Konstanten (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, optisches Drehungsvermögen, Molekularrefraktion) sei nur hingewiesen.

Dem Chemiker stehen demnach heute schon alle für die Aufklärung der Konstitution organischer Verbindungen notwendigen quantitativen Mikromethoden zur Verfügung. Es wäre nur zu wünschen, daß eine Standardisierung der wichtigsten Methoden und eine Normierung der erforderlichen Geräte erreicht wird. Der Einführung der quantitativen organischen Mikroanalyse ist es zu danken, daß in den letzten Jahrzehnten die Erforschung der chemischen Natur zahlreicher Naturprodukte gelungen ist und daß Probleme in Angriff genommen werden konnten, die sonst wegen Materialmangels nicht hätten durchgeführt werden können.

# Dreiteiliger oder zweiteiliger Polarimeter-Halbschatten?

Von Dr. J. FLÜGGE

Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Zeiss-Winkel GmbH, Optische Werke, Göttingen

Im Jahre 1896 bereits wurde von LIPPICH[1] für Polarimeter höchster Meßgenauigkeit statt des zweiteiligen Halbschattens der dreiteilige empfohlen, weil auf Grund theoretischer Berechnungen nachgewiesen werden kann, daß mit dem dreiteiligen Halbschatten eine verbesserte Einstellgenauigkeit erzielbar ist. Es soll hier unternommen werden, das Für und das Wider des dreiteiligen Halbschattens zu erörtern.

Wir gehen dabei von dem Halbschatten des LIPPICH-Polarimeters aus, für das allein damals auch der dreiteilige Halbschatten erfunden wurde und für das allein dieser auch berechtigt sein kann.

Das kreisrunde Gesichtsfeld im Polarimeter ist in drei etwa flächengleiche Teile zerlegt, die in bekannter Weise in zwei scharfen Trennungslinien aneinander grenzen. Jedes Teilfeld empfängt Licht, das in einer genau bestimmten Ebene schwingt. Die *Schwingungsrichtung* für das Mittelfeld beträgt z. B. 86°; für das linke Feld sei sie 93,99° und für das rechte Feld 94,01°, entsprechend einer Winkelhalbierenden von 94°. Die Schwingungsrichtungen des linken und des rechten Feldes unterscheiden sich also nur um 0,02°, d. h. 1/400 des Winkels zwischen der erwähnten Winkelhalbierenden und der Schwingungsrichtung des mittleren Feldes; das ist zweifellos ein sehr kleiner Winkel, auf den es aber gerade ankommt. Man hat häufig den Irrtum begangen, diesen Winkel gleich 0° zu machen, also im linken und im rechten Feld die Schwingungsrichtungen gleich zu wählen. Wir werden bald sehen, daß man mit dieser Vereinfachung den Sinn des dreiteiligen Halbschattens völlig verkannt und in seinem Nutzen dadurch zunichte hat werden lassen.

[1] Wiener Berichte *105*, Abt. 2a, S. 317 (1896).

Wir verfallen jetzt nicht in diesen Fehler, sondern achten darauf, daß die Schwingungsrichtungen im linken und rechten Feld um den kleinen Betrag 0,02° *verschieden* sind.

Dreht man nun den *Analysator*, so findet man eine Analysatorstellung, bei der die Leuchtdichten in den drei Feldern um gleiche Beträge abgestuft sind (siehe Abb. 1, obere Reihe). Das linke Feld ist das dunkelste, das mittlere Feld hat eine mittlere Leuchtdichte, und das rechte Feld ist das hellste. Die Helligkeitssprünge betragen an jeder Trennkante 0,5 % der Leuchtdichte des mittleren Feldes. Das menschliche *Auge* besitzt nun aber für Helligkeitsunterschiede, die kleiner als 1 % sind, kein Wahrnehmungsvermögen mehr. Erst bei Helligkeitsstufen von mindestens 1 % aufwärts sieht das Auge unterschiedliche Helligkeiten. In der angenommenen Analysatorstellung, bei der die Helligkeitsstufen nur 0,5 % betragen, *erscheinen* dem Auge daher alle drei Felder *gleich* hell. Nun drehen wir den Analysator um 0,005° einmal nach links, das anderemal aus der Nullstellung nach rechts. Bei der Linksdrehung werden das linke und das rechte Feld um 0,25 % dunkler, das mittlere Feld um 0,25 % heller. Infolgedessen ist nun zwischen dem linken und dem mittleren Feld ein Helligkeitsunterschied von 1% erreicht, während das rechte Feld genau dieselbe Helligkeit hat wie das mittlere Feld. Die geringe Analysatorverstellung um 0,005° nach links hat also genügt, den Helligkeitsunterschied des linken gegen das mittlere Feld eben gerade erkennbar zu machen. Dreht man den Analysator aus der Nullstellung um den kleinen Betrag 0,005° nach rechts, so werden linkes und rechtes Feld um 0,25 % heller, das mittlere Feld um 0,25 % dunkler. Jetzt ist die für die Erkenn-

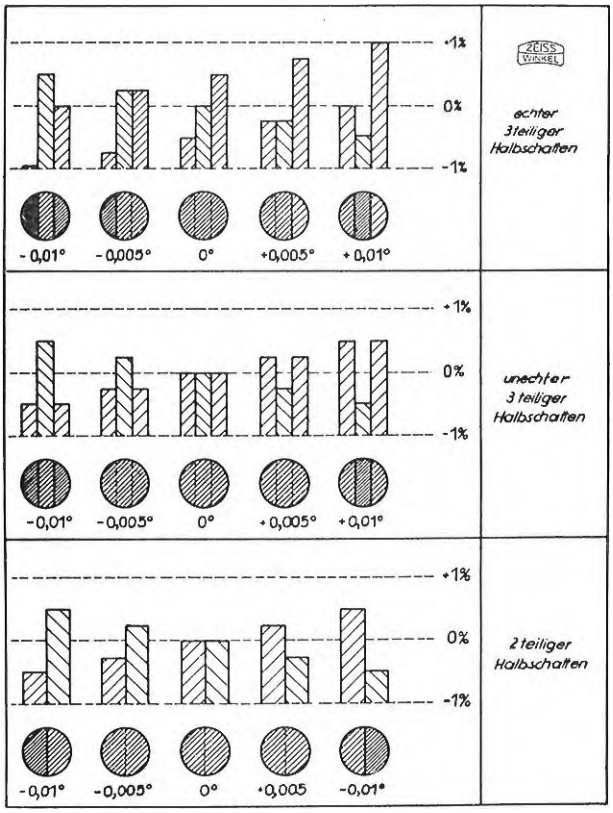



*Abb. 1*

barkeit eines Helligkeitsunterschiedes notwendige Stufe von 1 % an der Trennkante zwischen dem mittleren und dem rechten Feld erreicht. Demnach ist die Einstellunsicherheit aus der Nullstellung nach beiden Seiten nicht größer als ± 0,005°.

Wie liegen nun die Dinge, wenn man die Schwingungsrichtungen im linken und rechten Feld nicht um 0,02° verschieden macht, sondern gleich wählt (siehe Abb. 1, mittlere Reihe)? In der Nullstellung des Analysators *erscheinen* dann die drei Felder nicht nur *gleich* hell, sondern *sind* es auch *wirklich*. Dreht man den Analysator um 0,005° nach links, so werden linkes und rechtes Feld wieder wie vorhin um 0,25 % dunkler, das mittlere Feld um 0,25 % heller. Linkes und rechtes Feld behalten untereinander gleiche Leuchtdichten, das mittlere Feld ist um 0,5 % heller als die äußeren Felder. Das genügt noch nicht für die Erkennung des Helligkeitsunterschiedes durch das Auge. Man müßte den Analysator noch einmal so weit nach links drehen, um das mittlere Feld um das mindestens notwendige 1 % heller zu machen als die äußeren Felder. Dreht man den Analysator aus der Nullstellung heraus um 0,005° nach rechts, so wird das mittlere Feld entsprechend nur um 0,5 % dunkler als die beiden äußeren Felder. Das genügt wiederum nicht, man muß den Analysator nochmals um denselben Betrag nach rechts drehen, bis das Auge beginnt, einen Helligkeitsunterschied zu empfinden. Der Mißerfolg liegt auf der Hand: *die Gleichrichtung der Schwingungsrichtungen im linken und im rechten Feld bedingt sofort eine Verdoppelung der Einstellunsicherheit des Analysators.*

Ein dreiteiliges Halbschattenfeld mit gleichen Schwingungsrichtungen im linken und im rechten Feld ergibt also *keine größere Einstellgenauigkeit* als das zweiteilige Feld (siehe Abb. 1, untere Reihe).

Fest steht allein, daß der dreiteilige Halbschatten nur dann berechtigt ist, wenn man im linken und im rechten Feld die Schwingungsrichtungen um einen sehr kleinen Betrag *verschieden* macht.

Wie steht es nun in der *Praxis?* Hier liegt die Sache gar nicht so einfach, wie es scheint. Die Halbschattenvorrichtungen sind ja Kalkspatprismen, und Kalkspat ist ein natürlich gewachsenes Mineral, dessen Gleichmäßigkeit zu wünschen übrig läßt. Es gibt Kalkspate, die einen hohen Lichtdurchlässigkeitsgrad besitzen, und andere Kalkspate, die weniger lichtdurchlässig sind. Wenn man nun für linkes und rechtes Halbschattenfeld Prismen von auch nur *minimal* verschiedenen Durchlässigkeiten verwendet, so wird die Symmetrie der Helligkeitsabstufung in einem Ausmaße gestört, daß es praktisch unmöglich ist, die theoretischen Genauigkeiten in der Einstellung zu erreichen. Die Kalkspatprismen für das linke und das rechte Feld müssen paarweise ausgesucht werden, und es gehört ein größerer Vorrat dazu, um einzelne brauchbare Paare herauszufinden. Deshalb ist es in höchstem Grade unrationell, den echten dreiteiligen Halbschatten für die *Serien*herstellung von LIPPICH-Polarimetern anzuwenden. In den Druckschriften über Polarimeter wird meist nur gesagt, daß der dreiteilige Halbschatten auf *Wunsch* geliefert wird. Er bedingt einen nicht geringen *Mehrpreis* allein schon wegen des erheblich vergrößerten Justieraufwandes. Gewisse Firmen propagieren in ihren Druckschriften den dreiteiligen Halbschatten für *alle* ihre großen Polarimeter. Es ist wahrscheinlich anzunehmen, daß es sich hierbei nur um den *unechten* dreiteiligen Halbschatten handelt, der, wie schon oben gesagt, *keinen* Vorteil an Meßgenauigkeit gegenüber dem zweiteiligen Halbschatten besitzt.

Wenn nun schon ein Abnehmer unbedingt auf dem dreiteiligen Halbschatten besteht, so muß ihm klar sein, daß er dann natürlich auch die übrigen Bedingungen für höchste Einstellgenauigkeit beachten muß, insbesondere eine genügende *Temperaturkonstanz* der untersuchten Substanzen. Der dreiteilige Halbschatten beim *Lippich* soll ja eine Einstellgenauigkeit von ± 0,005° mindestens garantieren. Nun ändert sich aber bei *flüssigen* Substanzen der Drehwinkel mit der Temperatur. Ein Temperaturfehler von 2/100 °C gibt z. B. bei Fruchtzuckerlösungen schon einen Drehfehler von 0,005°. Wirklicher Nutzen wird daher mit dem dreiteiligen Halbschatten nur erzielt, wenn gleichzeitig mit dem Polarimeter ein *hochwertiger Thermostat* zur Verfügung steht, der eine Temperaturkonstanz von mindestens 1/100 °C garantiert. Wenn der Abnehmer glaubt, ohne einen solchen Thermostaten auskommen zu können, so sind die von ihm

aufgewandten Mehrkosten für den dreiteiligen Halbschatten herausgeworfenes Geld.

In diesem Zusammenhang interessiert, was ein maßgebender Spezialist auf dem Gebiete der Polarimetrie, nämlich der inzwischen verstorbene Abteilungsleiter an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Deutschlands, O. SCHÖNROCK, über den dreiteiligen Halbschatten sagt[2]:

«Ein gutes LIPPICHsches Polarimeter mit zweiteiligem Gesichtsfelde ermöglicht in den Drehungsbestimmungen einen so hohen Grad der Genauigkeit, daß der Fehler im Drehungswinkel fast immer klein bleibt gegenüber den Fehlern der anderen Beobachtungsgrößen, zumal was den Einfluß der Temperatur betrifft. Es hat daher praktisch wenig Wert, die Genauigkeit durch Mehrteilung des Gesichtsfeldes noch weiter steigern zu wollen. Im günstigsten Falle ließe sich die Unsicherheit der Einstellung höchstens auf die Hälfte verkleinern, was aber meist nicht erreicht wird, weil sich die Halbprismen für praktische Zwecke nicht in dem gewünschten Maße empfindlich genug justieren lassen. Dies trifft schon zu auf den Polarisator mit dreiteiligem Gesichtsfeld, bei welchem zwei Halbprismen in symmetrischer Stellung verwendet werden, und erst recht auf den ganz überflüssigen Polarisator mit vierteiligem Kontrastfelde, zu dem gar vier Prismen erforderlich sind. Die mit diesen Instrumenten angeblich zu erzielende Vergrößerung der Einstellungsgenauigkeit ist, falls überhaupt vorhanden, meist so unwesentlich, daß es vorzuziehen ist, mit dem zweiteiligen Felde zu arbeiten, bei dem die Einstellungen überdies einfacher und mit der Zeit weniger ermüdend und anstrengend sind. Beim Kontrastphotometer mit dem LUMMER-BRODHUNschen Würfel liegen andere Verhältnisse vor, weil es hier keine Schwierigkeiten macht, auf drei gleich hellen Feldern genau gleich starke Kontraste zu erzeugen.»

Nun müssen wir auch noch von der Anwendung des dreiteiligen Halbschattens in *einfachen* Polarimetern sprechen. Zu den einfachen Polarimetern gehören der *Mitscherlich* und die in Kliniken und Apotheken verwendeten kleinen Polarimeter zur Harnanalyse. Als Halbschattenvorrichtung wird bei diesen einfachen Geräten meist die LAURENTsche Quarzplatte für gelbes Na-Licht benutzt. Sie ist parallel zur optischen Achse des Kristalls geschnitten. Wenn eine ebene, monochromatische, linear polarisierte Welle senkrecht einfällt, wobei die Schwingungsrichtung mit der Richtung der optischen Achse des Kristalls einen Winkel bildet, so führt die Platte zwischen den beiden Schwingungskomponenten parallel und senkrecht zur Achse einen Gangunterschied ein. Bei der LAURENTschen Platte ist die Dicke auf den Gangunterschied von einer halben Wellenlänge für gelbes Na-Licht abgestimmt. Beim Austritt aus der Platte setzen sich daher die Komponenten wieder zu einer linearen Schwingung zusammen, die jedoch in bezug auf die Achsenrichtung symmetrisch zur Einfallsschwingung liegt. Die LAURENTsche Platte wird direkt hinter dem Polarisator angeordnet. Beim zweiteiligen Gesichtsfeld bedeckt sie die eine Hälfte des Gesichtsfeldkreises, beim dreiteiligen Halbschattenfeld überdeckt sie nur den Teil, den wir in Polarimetern als Mittelfeld bezeichnen. Die Plattendicke für eine halbe Wellenlänge Gangunterschied im gelben Na-Licht ist 0,03236 mm oder ein ungerades Vielfaches davon. In der Dicke 0,03236 mm wäre die Platte eine hervorragende Halbschatteneinrichtung, die sogar im gelb gefilterten weißen Licht für Saccharimeter brauchbar wäre. Aus technischen Gründen wird die Platte aber 3- oder 5mal dicker gehalten, also 0,097 oder 0,1618 mm. Dann stört für Präsizisionsmessungen schon der geringe Wellenlängenunterschied zwischen den beiden gelben Na-Linien, weil es nicht vermieden werden kann, daß elliptisch polarisiertes Licht von merklich verschiedenen Formen aus der Platte austritt. Durch ihre Interferenz im Analysator in Verbindung mit der Rotationsdispersion des untersuchten Körpers können Meßfehler im Drehwinkel bis zu 0,25 % zustandekommen. Deshalb wird die LAURENTsche Quarzplatte nur in Polarimetern benutzt, deren direkte Ablesung nicht unter 0,05° heruntergeht.

Die relativ geringe Meßgenauigkeit mit dem LAURENTschen Halbschatten nimmt der Anwendung des dreiteiligen Feldes eigentlich schon ihre Berechtigung. Tatsächlich arbeitet der dreiteilige Halbschatten nach LAURENT nicht genauer als der zweiteilige. Das muß einmal offen und ehrlich ausgesprochen werden. Trotzdem findet man in vielen Polarimetern den dreiteiligen Halbschatten nach LAURENT vor, weil erhebliche fabrikatorische Schwierigkeiten bei dieser Art Halbschatten nicht vorhanden sind. Natürlich kann man ihn nicht mit einer erhöhten Meßgenauigkeit begründen. Man kann allerdings sagen, daß man mit dem dreiteiligen Halbschattenfeld etwas schneller die richtige Einstellung auf Halbschattengleichheit findet. Das liegt am Folgenden. Beim Einstellen beobachtet man erst die eine Kante und stellt diese auf Verschwinden ein. Infolge der Trägheit in der Dunkelanpassung des Auges wird man gar nicht bemerken, daß in Wirklichkeit an der beobachteten Trennungslinie noch ein Helligkeitsunterschied besteht. Glaubt man die richtige Einstellung gefunden zu haben, so beobachtet man nun die andere Trennungslinie und wird eventuell feststellen, daß an dieser noch ein Helligkeitsunterschied besteht, der in Wirklichkeit gar nicht größer ist als der an der zuerst beobachteten Trennungslinie. Aber da sich beim Blickwechsel von der ersten zur zweiten Trennungslinie eine Seitenvertauschung der verschieden hellen Felder ergibt, bildet sich nun das dunklere Feld an denjenigen Stellen des Augenhintergrundes ab, die vorhin mit dem helleren Feld gereizt waren. In diesem Netzhautgebiet ist die Dunkelanpassung des Auges daher noch nicht so weit fortgeschritten wie in den benachbarten Teilen, die zuerst nur von dem dunkleren Feld gereizt wurden und jetzt an der

[2] GEIGER-SCHEEL, *Handbuch der Physik*, Band XIX, S. 749/50.

zweiten Trennungslinie dem helleren Feld zugeordnet sind. Das Auge wird daher an der zweiten Trennungslinie den Helligkeitsunterschied karikieren, d.h. deutlicher hervortreten lassen, so daß man mit dem Analysator nachstellen kann. Das erklärt den Nutzen des dreiteiligen Gesichtsfeldes beim *Mitscherlich*, eine Erklärung, die aber *nicht* bedeutet, daß die Meßgenauigkeit des Apparates höher ist als bei Anwendung des zweiteiligen Feldes. Auch beim zweiteiligen Feld kann man auf die Trägheit der Dunkelanpassung Rücksicht nehmen, indem man nach einer anfänglichen Einstellung auf scheinbare Gleichheit das Auge kurzzeitig schließt, um es schneller der Verdunkelung anzupassen, dann wieder öffnet und den nun zu bemerkenden Helligkeitsunterschied, der vorher nicht auffiel, nachkorrigiert. Das dauert etwas länger als beim dreiteiligen Halbschatten der Blickwechsel von der einen zur anderen Trennungslinie. Die zum Schluß erreichte Einstellgenauigkeit ist aber bei beiden Halbschattenarten, wohlgemerkt mit der LAURENTschen Quarzplatte, dieselbe.

## Chronique Chronik Cronaca

Die Gründung eines *europäischen Laboratoriums für Atomforschung* wurde in einer vom 18. bis 20. Dezember 1951 in Paris unter der Ägide der Unesco stattgefundenen Konferenz beschlossen. An den Beratungen nahm auch eine schweizerische Delegation teil, unter der Leitung des Nobelpreisträgers Prof. PAUL SCHERRER, des Präsidenten der Schweizerischen Kommission für Atomenergie. Es wurde ein Arbeitsprogramm entworfen, das sich auf rein wissenschaftliche Forschungen beschränkt und ausschließlich friedlichen Zwecken dienen soll. Die nächste Konferenz findet im Februar 1952 unter dem Vorsitz von Prof. SCHERRER in Genf statt.

Dr. K. MIESCHER, Direktor der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, wurde von der Universität Freiburg i. Br. aus Anlaß seines 60. Geburtstages für seine Forschungen auf dem Gebiete der Hormone und anderer Arzneimittel zum Doktor der Naturwissenschaften ehrenhalber ernannt.

Dr. phil. TH. VON FELLENBERG wurde am Dies academicus der Universität Bern in Anerkennung seiner Verdienste um die Ausarbeitung exakter Methoden zur Ermittlung biologisch wichtiger Spurenelemente, Vitamine und Baustoffe zum Ehrendoktor der Medizin ernannt.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
## Communications de l'Association Suisse des Chimistes
## Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

*Präsident/Président:* Prof. Dr. H. MOULER, Stadtchemiker, Zürich
*Vize-Präsident/Vice-Président:* Dr. A. FERRERO, 1, Avenue de Miremont, Genève
*Kassier/Caissier:* W. R. BURRI, Sternegg 16, 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 (051) 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

### Präsidialbericht

Die Statutenrevision vom Jahre 1950 und insbesondere die Schaffung der Schweizerischen Chemiker-Kammer haben sich bereits im Berichtsjahr für eine Intensivierung der Arbeit des Verbandes auf dem Gebiete der *standespolitischen Fragen* als wegleitend erwiesen. Diese Arbeit hat sich größtenteils in aller Stille im Schoße des Vorstandes und der Schweizerischen Chemiker-Kammer entwickelt. Nachdem sich aus der «Umfrage» vom Jahre 1950 deutlich ergeben hatte, daß zahlreiche Mitglieder mit ihrer beruflichen Situation und ihrer wirtschaftlichen Lage unzufrieden sind, galt es, den Gründen für diese Tatsache nachzugehen, die damit im Zusammenhange stehenden Probleme klarzustellen, und die Ausarbeitung von *Vorkehrungen* in Angriff zu nehmen, welche für eine Verbesserung der Stellung des Schweizer Chemikers als geboten erscheinen. Des weiteren drängte sich, nachdem seit einigen Jahren am Tropeninstitut in Basel «Zuckerchemiker» ausgebildet werden, ein «Institut Technique Supérieur» in Fribourg auch an Chemiker ein «Diplôme d'Ingenieur-Specialiste» verleiht und Jahr für Jahr eine Anzahl von Chemiestudierenden ohne Abschlußexamen in die Praxis übertreten, die Frage auf, inwieweit diese Chemiker vom SChV anerkannt und als Mitglieder aufgenommen werden bzw., wenn sie schon als studierende Mitglieder aufgenommen worden sind, weiterhin im Verbande bleiben können und unter welchen Voraussetzungen.

Die Schwierigkeit der Probleme, welche der Vorstand und die Schweizerische Chemiker-Kammer in dieser Hinsicht im Berichtsjahr bearbeitet haben, und die Sorgfalt, welche ihr Studium erforderte, haben es mit sich gebracht, daß in der Berichterstattung über die im Gange befindlichen Beratungen und Arbeiten Zurückhaltung geübt werden mußte. Die Entwicklung der Standespolitik des SChV muß den gegebenen Verhältnissen Rechnung tragen, sie muß einwandfrei fundiert und auf weite Sicht angelegt sein. Bei der Wahrung und Förderung der Interessen der Schweizer Chemiker müssen wir immer das Ansehen und die hohe berufliche Verantwortung unserer Chemiker in Staat und Wirtschaft im Auge behalten, und deshalb muß alles, was wir hierfür unternehmen, wohl überlegt sein, bevor darüber geschrieben oder öffentlich diskutiert

**Assemblée générale de 1952**

le samedi 23 février

à l'Institut de Chimie de l'Université de Fribourg
(Grand Auditoire)
Boulevard Pérolles 18, Fribourg (Tram n° 2)

Séance administrative
à 15 heures précises

*Ordre du jour:*

1. Procès-verbal de l'Assemblée générale de 1951
2. Rapport du Président
3. Rapport du Président de la Chambre Suisse des Chimistes
4. Rapport du Bureau administratif
5. Rapport concernant le Chimia
6. Rapport du Caissier et des Contrôleurs des comptes
7. Budget et cotisation annuelle
8. Registre professionnel
9. Divers (Achema X, etc.)

Conférence
à 17 heures précises

Dr Y.-R. Naves, Conseiller scientifique de Givaudan & Cie., à Genève, sur «*Le rôle du chimiste dans l'évolution de l'industrie des matières premières odorantes*»

Les membres recevront un Rapport du Caissier avec l'invitation personnelle.

**Generalversammlung 1952**

Samstag, den 23. Februar

Institut de Chimie de l'Université de Fribourg
(Grand Auditoire)
Boulevard Pérolles 18, Fribourg (Tram Nr. 2)

Geschäftliche Sitzung
Beginn punkt 15.00 Uhr

*Traktanden:*

1. Protokoll der GV 1951
2. Bericht des Präsidenten
3. Bericht des Präsidenten der Schweizerischen Chemiker-
4. Bericht der Geschäftsstelle Kammer
5. Bericht über die Chimia
6. Bericht des Kassiers und der Rechnungsrevisoren
7. Budget und Jahresbeitrag
8. Berufsregister
9. Verschiedenes (Achema X usw.)

Vortrag
punkt 17.00 Uhr

Dr. Y.-R. Naves, wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Givaudan, Genf, über «*Le rôle du chimiste dans l'évolution de l'industrie des matières premières odorantes*»

Die Mitglieder erhalten die Unterlagen zum Berichte des Kassiers mit der persönlichen Einladung zugestellt.

---

werden kann. Wir bitten deshalb unsere Mitglieder, die Haltung der Verbandsleitung in dieser Beziehung richtig zu verstehen.

Die *Generalversammlung* fand am 21. April 1951 im Chemischen Institut der Universität Bern statt und beschloß nach Erledigung der statutarischen Traktanden eine weitere Statutenänderung, welche einer Neuumschreibung des Verbandszweckes galt, die sich zufolge der Mitarbeit des Verbandes auf den Gebieten der wissenschaftlichen, technischen und industriellen Chemie durch Herausgabe der Chimia und durch die Veranstaltung von Kursen aufgedrängt hatte. Das Protokoll der Generalversammlung ist in Nr. 6/1951 der Chimia abgedruckt worden; schriftliche Einwendungen dagegen sind nicht erfolgt.

*Kurswesen.* Im Anschluß an die Generalversammlung führte der Verband gleichfalls im Chemischen Institut der Universität Bern einen Kurs über Chromatographie durch, für den sich in liebenswürdiger Weise die Herren Prof. Dr. R. Signer, Dr. O. Isler und Dr. P. von Tavel als Referenten zur Verfügung gestellt hatten und zu dem 150 Teilnehmer erschienen waren. Ein für den Herbst 1951 vorgesehener, weiterer Kurs konnte leider nicht durchgeführt werden, weil der Hauptreferent, unser Präsident, Herr Prof. Dr. H. Mohler, einem Rufe der Unesco folgend, anfangs September 1951 nach dem Irak verreisen mußte und ein geeigneter anderer Referent innert der kurzen, dem Vorstand zur Verfügung stehenden Zeit nicht gewonnen werden konnte. Der Vorstand hat jedoch noch vor Ende 1951 für die Generalversammlung des Jahres 1952 Herrn Dr. Naves für ein Referat gewinnen können und für den Herbst 1952 die Durchführung eines weiteren Kurses in Aussicht genommen.

*Sitzungen und Besprechungen.* Der Vorstand ist im Berichtsjahr zu fünf, meist ganztägigen Sitzungen zusammengetreten, und zwar am 21. April, 5. Mai, 23. September, 13. Oktober und 15. Dezember 1951. Das engere Büro des Vorstandes hielt am 4. September eine Sitzung ab. Die vom Vorstand eingesetzte Spezialkommission *für Anstellungsfragen, Erfinderschutz* usw. trat am 22. September 1951 zu einer Sitzung zusammen. Während der Dauer der Abwesenheit unseres Präsidenten, Herrn Prof. Dr. H. Mohler, hat unser Vizepräsident, Herr Dr. A. Ferrero, Genf, die Leitung des Verbandes übernommen, während unser Sekretär, Herr Dr. M. Lüthi, gleichzeitig die Vizepräsidentschaft übernahm und Herr Dr. E. Ziegler den Vorsitz in der Schweizerischen Chemiker-Kammer führte.

Der Vorstand hat die *Schweizerische Chemiker-Kammer* mit der Bearbeitung gewisser, besonders wichtiger Standesfragen beauftragt. Es wird diesbezüglich auf den nachfolgenden Bericht des Präsidenten der Kammer verwiesen.

*Sterbekasse des SChV.* Am 21. April 1951 beschloß der Vorstand die Schaffung einer Sterbekasse des SChV, schloß zu diesem Zwecke mit der «Helvetia-Leben» einen Vertrag ab und führte die Gründung der Kasse in Vereinsform am 23. September 1951 durch. Es wurde hierüber in Nr. 11/1951 der Chimia einläßlich berichtet. Den Mitgliedern des SChV wurden gleichzeitig die Statuten der Sterbekasse sowie eine Beitrittserklärung mit Versicherungsantrag nebst den allgemeinen Versicherungsbedingungen zugestellt. Die Sterbekasse des SChV ermöglicht den Mitgliedern des SChV, zu besonders günstigen Prämien eine zusätzliche Todesfallvorsorge zugunsten ihrer Angehörigen zu treffen.

Zu mehreren Malen hatte sich der Vorstand mit dem Entwurf des Biga zu einem Reglement über die höheren *Fachprüfungen im Drogistenberuf* zu befassen, weil dort Anforderungen an Chemiekenntnisse gestellt wurden, welche weit über die Ausbildungsmöglichkeiten des Drogisten hinausgingen, praktisch nicht erreichbar gewesen wären und lediglich zu irrigen Vorstellungen über die Chemiekenntnisse der Prüfungsabsolventen geführt hätten. Im Auftrage des Vorstandes arbeiteten die Herren Dr. M. Lüthi und Frank Barfuss, dipl. chem., einen Gegenentwurf für das Prüfungsprogramm in Chemie für Drogisten aus, welches vom Biga in der Folge weitgehend akzeptiert wurde.

Nach eingehender Behandlung in mehreren Sitzungen faßte der Vorstand Beschluß über einen von Herrn Vizepräsident Dr. A. FERRERO ausgearbeiteten Entwurf zu einer *Tarifordnung des SChV für Expertisen, Studien und Beratungen* (unter Ausschluß analytischer Arbeiten). Die Aufstellung eines solchen Tarifes entsprach einem dringenden Bedürfnis, wie immer wiederkehrende Anfragen aus Chemikerkreisen an den SChV zeigten. Der Tarif kann von den Mitgliedern des SChV kostenlos bei der Geschäftsstelle bezogen werden. Die Frage eines Tarifes für analytische Arbeiten bleibt einer späteren Lösung vorbehalten.

Der Vorstand befaßte sich sodann mit den unbefriedigenden Verhältnissen im Laboratorium der *Chemie-Abteilung des Technikums Burgdorf* und richtete an die Direktion dieser Lehranstalt eine Eingabe, in welcher auf die Dringlichkeit der Lösung dieses Problems im Interesse der Studierenden hingewiesen wurde.

Die Arbeit am «*Berufsbild des Chemikers*» hat im Berichtsjahr weitere Fortschritte gemacht, konnte indessen noch nicht zum Abschluß gebracht werden. Ein Zwischenbericht über die «*Umfrage*», welche als Grundlage für diese Arbeit dient, wurde in Nr. 9/1951 der Chimia veröffentlicht. Herr Dr. M. LÜTHI stellte sich dem Sachbearbeiter in freundlicher Weise beratend zur Verfügung.

*Achema X.* Auf Grund persönlicher Fühlungnahme zwischen unserem Präsidenten, Herrn Prof. Dr. H. MOHLER, und der Leitung der Dechema beschloß der Vorstand, anläßlich der Achema X, welche vom 18. bis 25. Mai 1952 in Frankfurt a. M. stattfindet, eine Auslandstagung des SChV abzuhalten, und traf hierfür die ersten Vorbereitungen, darunter die Zustellung der Einladung zum Besuche der Achema X an alle Mitglieder des SChV.

*Zeitschriftenfonds.* Die Basler IG (Firmen Ciba, Sandoz, Geigy) haben auch im Berichtsjahr die Chimia in der bisherigen Weise finanziell unterstützt. Die Firma Sauerländer stellte sich dem Verband wiederum durch kostenlose Mitarbeit bei der Nachführung der Mitgliederkartothek und beim Einzug der Mitgliederbeiträge zur Verfügung. Der SChV ist diesen Firmen für ihre wertvolle Mitarbeit und Unterstützung erneut zu großem Danke verpflichtet.

*Mitgliederbestand.* Nach der Statistik unseres Kassiers, Herrn W. BUNNI, dipl. chem., zählte der Verband am 31. Dezember 1951 2 Ehrenmitglieder, 738 ordentliche Mitglieder, 151 Studentenmitglieder und 32 Firmenmitglieder, total 923 gegen 908 Mitglieder zu Ende 1950.

*Beziehungen zu anderen Organisationen.* Herr Dr. M. LÜTHI vertrat den SChV am XXIV^e Congrès International de Chimie Industrielle in Paris, während Herr FRANK BARFUSS, dipl. chem. für den SChV an der Generalversammlung des Schweizerischen Technischen Verbandes in Zürich teilnahm. Herr Dr. A. FERRERO vertrat den Verband an der Generalversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft im September 1951 in Luzern.

In organisatorischer Hinsicht hat der Vorstand die Frage von *Sektionsgründungen* innerhalb des SChV studiert, welche in den Statuten vorgesehen ist und deren Durchführung einen engeren Kontakt unter den Mitgliedern ermöglichen würde. Die nähere Prüfung dieses Problems hat gezeigt, daß die Lösung dieser Frage noch einige Zeit beanspruchen wird.

Abschließend darf gesagt werden, daß das Jahr 1950 dem SChV eine weitere Konsolidierung und Entwicklung als Berufsorganisation der Schweizer Chemiker gebracht hat. Neben der Förderung des beruflichen Wissens durch Herausgabe der Chimia haben sich Verbandsleitung und Schweizerische Chemiker-Kammer eingehend mit der beruflichen Stellung des Schweizer Chemikers und seinen beruflichen Sorgen befaßt und sich hierbei an Probleme gewagt, die zwar nicht von heute auf morgen zu lösen sind, welche es aber wert sind, daß wir uns mit ihnen ernsthaft und unentwegt auseinandersetzen. Die Früchte dieser Arbeit werden, wenn der SChV sich weiterhin auf einen treuen und ansehnlichen Mitgliederbestand stützen kann, nach und nach reifen. Nicht zu übersehen ist allerdings, daß die im Berichtsjahr wesentlich intensivierte Arbeit des Verbandes auf standespolitischem Gebiet zwangsläufig *größere finanzielle Mittel* erfordert und ihre beförderliche Weiterführung nicht unwesentlich davon abhängen wird, welche Mittel der Verbandsleitung hierfür in den nächsten Jahren zur Verfügung stehen. Es hängt dies nicht nur von der Höhe des Mitgliederbeitrages ab, welcher im Verhältnis zu anderen Berufsverbänden immer noch ausgesprochen niedrig ist, sondern auch von der Anzahl der Mitglieder, welche unserem Verbande angeschlossen sind. Noch stehen zahlreiche Chemiker außerhalb unseres Berufsverbandes, die wir gerne in unserem Kreise sehen würden. Diese Kollegen und Kolleginnen als neue Mitglieder zu gewinnen, sollte für uns im Jahre 1952 eine Aufgabe sein, die wir nicht vergessen dürfen. Jedes Mitglied sollte versuchen, dem SChV wenigstens *ein* neues Mitglied zuzuführen, und kann damit schon einen überaus wichtigen Beitrag zur Stärkung unserer Organisation und ihrer Tätigkeit leisten.

Mit einem speziellen Dank an die Mitglieder des Vorstandes und der Schweizerischen Chemiker-Kammer, an die Mitglieder der Redaktionskommission, an Herrn Rechtsanwalt DÜNKELBERG, Leiter der Geschäftsstelle, und an die Firma H. R. Sauerländer & Co., für ihre nützliche, aktive Mitarbeit und ihre hierbei bewiesene Hingabe, mit dem Dank schließlich an alle Mitglieder und Mitarbeiter für die Unterstützung der Arbeit des Verbandes im abgelaufenen Jahre verbinden wir deshalb den Appell, im Jahre 1952 mit frischem Elan ans Werk zu gehen, das Ansehen des Chemikerberufes hochzuhalten und den SChV in seinen Bemühungen, die Interessen der Schweizer Chemiker zu wahren und zu fördern, tatkräftig zu unterstützen.

A. FERRERO, Vice-Président

## Bericht des Präsidenten der Schweizerischen Chemiker-Kammer über das Jahr 1951

An einer Plenarsitzung vom 20. April 1951 in Bern wurde die *Schweizerische Chemiker-Kammer* durch den Vorstand in ihre neue Aufgabe eingeführt. Bei dieser Gelegenheit wurden die Vorsitzenden der beiden Standeskommissionen gewählt, und zwar Herr Prof. Dr. R. SIGNER als Vorsitzender der Standeskommission für Hochschulchemiker und Herr W. EDINGER, dipl. chem., als Vorsitzender der Standeskommission für Technikumschemiker. Bereits vorgängig dieser Sitzung hatte der Vorstand die Mitglieder der Schweizerischen Chemiker-Kammer ersucht, die Frage zu prüfen, ob die am Tropeninstitut in Basel ausgebildeten Zuckerchemiker, von denen sich einzelne um die Mitgliedschaft im SChV beworben hatten, in unseren Verband aufgenommen werden könnten. Anläßlich der Sitzung vom 20. April 1951 wurde diese Frage der Standeskommission der Technikumschemiker zur Behandlung überwiesen, weil sie vor allem deren Interessen berührte. An der Sitzung vom 20. April 1951 kam der Vorstand weiter dazu, die Schweizerische Chemiker-Kammer zu ersuchen, sich generell mit der Anwendung von Art. 12, lit. a, der Statuten zu befassen, welcher bestimmt, daß als Einzelmitglieder des SChV Chemiker und Chemikerinnen sowie Vertreter verwandter Wissenschaften aufgenommen werden, «die sich über genügende chemische Fachausbildung ausweisen können». Die Anwendung dieser Bestimmung bereitet nämlich in folgenden Fällen einige Schwierigkeiten:

a) bei Aufnahmegesuchen von Bewerbern, welche ein kürzeres oder längeres Studium an einer anerkannten Hochschule oder an einem anerkannten Technikum absolviert, das Studium jedoch nicht mit einem Examen erfolgreich abgeschlossen haben;

b) bei Studentenmitgliedern, welche analog den unter a hiervor erwähnten Fällen ihr Studium nicht in regulärer Weise ab-

schließen, jedoch gestützt auf die einmal erworbene Studentenmitgliedschaft einfach im Verbande verbleiben;

c) bei Verleihung von Chemikerdiplomen durch Ausbildungsinstitute, deren Anerkennung durch den SChV noch nicht feststeht, wie z. B. das vom Tropeninstitut in Basel ausgestellte Diplom eines Zuckerchemikers oder das vom «Institut Technique Supérieur» in Fribourg verliehene «Diplôme d'Ingénieur-Specialiste», welches auch an Chemiker abgegeben wird.

Die Schweizerische Chemiker-Kammer hat daraufhin beschlossen, diese Fragen vorerst in den beiden Standeskommissionen näher zu studieren und die Aussprache darüber in einer späteren Plenarsitzung weiterzuführen. Bevor die beiden Standeskommissionen das Studium dieser Fragen beenden konnten, wurde durch die Publikation des sogenannten RIAT-Abkommens über das Berufsregister der Ingenieure, Architekten und Techniker eine neue Lage geschaffen, welche den Vorstand veranlaßte, die Standeskommissionen der Schweizerischen Chemiker-Kammer einzuladen, die Frage zu prüfen, ob und in welcher Weise ein *Berufsregister* für Chemiker zu schaffen sei. Die beiden Standeskommissionen haben, jede für sich, zu dieser Frage an zwei Sitzungen vorläufig Stellung genommen, so daß der Vorstand an seiner Sitzung vom 15. Dezember 1951 die Einberufung der Schweizerischen Chemiker-Kammer zu einer Plenarsitzung auf den 19. Januar 1952 nach Bern beschließen konnte, um die Beratungen gemeinsam fortzusetzen. Im Hinblick auf die Bedeutung der Frage der Schaffung eines Berufsregisters für Chemiker und ihre Behandlung durch die Schweizerische Chemiker-Kammer wurden die ihr vorgängig unterbreiteten Fragen der Aufnahme von Zuckerchemikern und der Anwendung der Aufnahmebedingungen in den SChV vorläufig zurückgestellt.

E. Ziegler, Präsident *ad interim*

## Bericht über die Chimia im Jahre 1951

Mit Abschluß des Jahrganges 1951 liegen nun fünf sorgfältig redigierte und ausgestattete Bände der Chimia vor, so daß wir also von einem kleinen Jubiläum sprechen können.

Ich möchte vor allem diese Gelegenheit ergreifen, um unserem zurzeit in Bagdad weilenden Präsidenten, Herrn Prof. Dr. H. Mohler, für die große Hingabe zu danken, mit der er die Redaktion unserer Zeitschrift betreut hat.

Besonderer Dank gebührt auch der Firma *H. R. Sauerländer & Co.*, nicht nur für ihre äußerst sorgfältige Druckarbeit, sondern auch für die wertvolle Übernahme administrativer Arbeiten auf ihre Kosten.

Wichtig für das Zustandekommen der Chimia war auch die verständnisvolle Zusammenarbeit mit der Firma *Mosse-Annoncen AG.*, welche uns von Anfang an in unserer Bestrebung, eine eigene Zeitschrift herauszugeben, unterstützt hat.

Herr Steinmann von der Firma Sauerländer und Herr Schürmann von der Firma Mosse haben sowohl unserer Zeitschrift als auch unserem Verband ein Interesse entgegengebracht, das ihren bloßen Berufspflichtenkreis weit überschreitet.

Alle die erwähnten Bestrebungen wären aber unwirksam geblieben, wenn wir uns nicht einer stets wachsenden Mitarbeiterzahl erfreuen könnten. Mit Vergnügen können wir festhalten, daß sich uns auch führende Persönlichkeiten aus Wissenschaft und Technik in zuvorkommender Weise zur Verfügung stellen. Allen unsern Mitarbeitern sowie auch den Herren von der Redaktionskommission gebührt unser herzlichster Dank. Besonders erwähnt sei noch die wertvolle Arbeit, die Herr Dr. Lüthi mit der Aufstellung des Inhaltsverzeichnisses geleistet hat; er erledigt diese Aufgabe in so prompter Weise, daß dieses Verzeichnis jeweils bereits dem letzten Heft des Jahres beigelegt werden kann.

Sehr zu Dank verpflichtet sind wir auch einigen Unternehmungen der chemischen Industrie, unsern Firmenmitgliedern und den Inserenten, deren Beiträge wesentlich zum Ausgleich unseres Budgets dienen. Nicht zuletzt sind es aber unsere Mitglieder, welche die Verwirklichung unserer Aufgabe ermöglichen, so daß wir ihre stets ansteigende Zahl mit größtem Vergnügen begrüßen.

Neben den zahlreichen kleinen und großen Inseratenaufträgen dürfen vielleicht noch die vorbildlichen Prospektbeilagen der Firma *Theodor Christ* in Basel erwähnt werden, welche zur Nachahmung nur empfohlen werden können.

Am Ende des Jahres 1951 lagen bereits genügend Hauptartikel vor, um die Hefte der Chimia bis im Spätsommer 1952 füllen zu können. Dies ist für die Redaktion sehr erfreulich, weniger aber für die Herren Mitarbeiter, die sich mit langen Wartezeiten abfinden müssen. Wenn wir unser bisheriges Budget, abgesehen von den Papierpreiserhöhungen, einhalten sollen, so bestehen leider keine Möglichkeiten, den Umfang unserer Zeitschrift zu erhöhen. Nachdem bedauerlicherweise schon die Patentberichte eingeschränkt werden mußten, müssen wir nun auch noch eine Beschränkung der Wirtschaftsrubrik vornehmen, indem wir hier nur noch die besonders wertvollen Beiträge des Sekretariates der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie veröffentlichen.

Es ist zu wünschen, daß der schöne Geist der allgemeinen Zusammenarbeit der Chimia auch weiterhin erhalten bleiben möge.

Ch. Schweizer

## Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1951

### *Stellenvermittlung*

*Statistik:*

| | | |
|---|---|---|
| Bestand der Stellensuchenden am 1. Januar 1951 | | 79 |
| Zuwachs 1951 | | 37 |
| Abgänge 1951: | | |
| in Stellung | 17 | |
| abgemeldet | 4 | |
| abgereist | 3 | |
| gestrichen | 2 | |
| Total | 26 | 26 |
| Reinzuwachs | 11 | 11 |
| Bestand am 31. Dezember 1951 | | 90 |

Anfragen, welche nicht zu einer formellen Anmeldung bei der Stellenvermittlung geführt haben, sind in dieser Statistik wiederum unberücksichtigt geblieben.

Im Berichtsjahr gelangten 20 Stellenbulletins mit 107 Stellenangeboten zum Versand an die bei der Stellenvermittlung des Verbandes eingeschriebenen Chemiker und Chemikerinnen.

*Arbeitsmarktlage:* Die Verhältnisse haben sich nach unseren Beobachtungen gegenüber dem Vorjahr nur wenig verändert. Von einer Besserung der Arbeitsmarktlage haben wir nichts bemerken können. Das Angebot von Arbeitskräften im Chemikerberuf übersteigt im allgemeinen nach wie vor offensichtlich die Nachfrage. Andererseits besteht Mangel an bestimmten Spezialisten, z. B. Lack- und Farbenchemikern. Ein in Zusammenarbeit mit dem Verband Schweizerischer Lack- und Farbenfabrikanten unternommener Versuch, stellensuchende Chemiker auf dieses Spezialgebiet umzuschulen, scheiterte leider an verschiedenen Umständen; die Fabrikanten haben jedoch Schritte unternommen, um eine vermehrte Ausbildung von Schweizer Lack- und Farbenchemikern bereits an der Hochschule herbeizuführen.

Auffallend ist bei den stellenlosen Chemikern die vielfach sehr lange Zeit ihrer Arbeitslosigkeit. Diese Beobachtung läßt sich sozusagen bei allen Jahrgängen machen. Es wirkt sich hierbei das Spezialistentum für viele Chemiker äußerst nachteilig aus, weil die meisten Arbeitgeber nicht Chemiker schlechthin, sondern Chemikerspezialisten mit Erfahrungen gerade auf ihrem Fabrikations- oder Forschungsgebiet suchen und nur

diese Spezialisten in Betracht gezogen werden. In besonders schwieriger Lage befinden sich trotz ihrer Erfahrungen die älteren Jahrgänge, wenn sie stellenlos werden, – eine Erscheinung, die sich bekanntlich nicht auf den Chemikerberuf beschränkt. Das immer noch starke Interesse nicht stellenloser Chemiker an unserer Stellenvermittlung zeigt einmal mehr, wie mancher Chemiker mit seiner gegenwärtigen Stelle unzufrieden ist und sich zu verbessern sucht. Es ist denn auch keineswegs verwunderlich, wenn vor allem jüngere Chemiker in vermehrtem Maße ihr Glück im Ausland, speziell in Amerika, suchen.

Unter den obwaltenden Umständen haben wir im Berichtsjahr bei Vernehmlassungen zu Gesuchen von Arbeitgeberseite um Arbeitsbewilligungen für ausländische Chemiker alles daran setzen müssen, um die inländischen Arbeitsplätze den Schweizer Chemikern zu reservieren. Nur in ganz wenigen besonders gelagerten Fällen, wo auch durch unsere Stellenvermittlung kein Angebot eines geeigneten Schweizer Chemikers vermittelt werden konnte, sind Ausnahmen gemacht worden. Die Arbeitsämter, namentlich aber die Sektion für Arbeitskraft des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit, haben uns hierbei tatkräftig unterstützt, wofür wir ihnen an dieser Stelle unsern verbindlichen Dank aussprechen möchten. Besonders erwähnen möchten wir bei dieser Gelegenheit die großen und vorbildlichen Anstrengungen, welche die Sektion für Arbeitskraft des Biga unternimmt, um Schweizer Chemikern, welche nach längerer Abwesenheit im Ausland in die Schweiz zurückkehren, eine Stelle in der Heimat zu verschaffen.

Am 22. Juni 1951 ist von der Bundesversammlung das Bundesgesetz über die Arbeitsvermittlung angenommen worden, und am 21. Dezember 1951 hat der Bundesrat hierzu eine Verordnung I erlassen. Die neuen Bestimmungen, welche am 1. Januar 1952 in Kraft getreten sind, ersetzen weitgehend die bisherige Regelung der Materie durch die kantonale Gesetzgebung, dürften zu einer wirksameren Koordinierung der in der Arbeitsvermittlung tätigen Behörden und Verbände führen und stellen klar, daß die Stellenvermittlung beruflicher und gemeinnütziger Organisationen, welche gegen Entgelt, aber ohne Gewinnabsicht Arbeit vermitteln, nicht als «gewerbsmäßig» zu gelten hat.

### *Weitere Tätigkeit der Geschäftsstelle*

Die weitere Tätigkeit der Geschäftsstelle war auch im Berichtsjahr vor allem durch zwei Aufgabengruppen vorgezeichnet:

1. Tunlichste Entlastung des Vorstandes von administrativen Arbeiten (Protokollführung, Mitgliederkartothek, Mutationswesen, Korrespondenzen usw.), welche bei dem gegenwärtigen Mitgliederbestand und der aktiven Tätigkeit von Vorstand und Chemiker-Kammer zwangsläufig größer wird;

2. Beratende Mitarbeit des Leiters der Geschäftsstelle im Vorstand, Bearbeitung verschiedener Probleme vor ihrer Beratung im Vorstand und in der Schweizerischen Chemiker-Kammer, Verkehr mit Behörden, anderen Verbänden, Mitgliedern usw. Die Zusammenarbeit zwischen Geschäftsstelle, Vorstand und Chemiker-Kammer erstreckt sich in dieser Hinsicht auf die meisten, bereits im Präsidialbericht und im Bericht des Präsidenten der Schweizerischen Chemiker-Kammer behandelten Fragen, so daß wir auf eine erneute Aufzählung derselben an dieser Stelle verzichten möchten.

Unterstützt von verschiedenen Mitgliedern des Vorstandes, befaßte sich die Geschäftsstelle erneut mit der Mitgliederwerbung. So konnten im Berichtsjahr 96 neue Einzelmitglieder gewonnen werden, worunter 37 Studentenmitglieder. Die Mitgliederzahl selbst hat sich per Ende 1951 nicht in gleicher Weise erhöht, weil auf Jahresende auch ein gewisser Abgang von Mitgliedern durch Austritt oder Ausschluß zu verzeichnen ist. Für den Verband wäre es überaus wertvoll, wenn die Mitglieder des SChV sich in vermehrtem Maße aktiv an der Mitgliederwerbung von Mann zu Mann beteiligen würden, wofür ihnen die Geschäftsstelle jederzeit die erforderlichen Unterlagen (Statuten, Beitrittserklärungen, Werbebriefe) zur Verfügung stellt.

E. A. DÜNKELBERG

### Liste beratender Chemiker des SChV

Wir erhalten hin und wieder von Firmen, welche sich keinen vollangestellten Chemiker leisten können, Anfragen nach Adressen von Chemikern, welche Beratungen im Auftragsverhältnis übernehmen, Expertisen durchführen, usw.

Um diesen Anfragen besser entsprechen zu können, hat der Vorstand in seiner Sitzung vom 19. Januar 1952 beschlossen, eine Liste selbständig erwerbender, beratender Chemiker des SChV aufzustellen und an allfällige Interessenten kostenlos abzugeben.

Mitglieder des SChV, welche an der Eintragung in diese Liste Interesse haben, sind gebeten, dies der Geschäftsstelle des SChV, Seefeldstraße 8, Zürich 8, schriftlich bis zum 10. März 1952 mitzuteilen unter Angabe ihrer Personalien, ihres Bildungsganges und ihrer bisherigen praktischen Tätigkeit sowie der Fachgebiete, auf denen sie sich für Beratungen usw. zur Verfügung stellen. Für die Eintragung in diese Liste, welche kostenlos erfolgt, kommen nur selbständig erwerbende Mitglieder des SChV in Frage. Der SChV hofft, diesen Mitgliedern durch die Herausgabe der geplanten Liste einen Dienst zu erweisen.

### Achema X

Der Vorstand des SChV ersucht die Mitglieder, ihre Anmeldungen zur Achema X direkt an die Dechema, Frankfurt a. M., einzureichen, welche auch die Quartierbeschaffung besorgt.

Die Anmeldungen zur Kollektivreise des SChV zur Achema X, welche vom 21. bis 25. Mai 1952 stattfindet, sind dagegen bis Ende April 1952 an die Geschäftsstelle des SChV einzureichen. Einzelrückreise ist möglich, kostet jedoch etwas mehr. Weitere Mitteilungen folgen in der März-Nummer der Chimia.

### Neue Mitglieder

Biedermann Walter Dr., Freiestraße 85, Zürich 32
Föhr Fritz, dipl. Ing.-Chem., Fliederstraße 22, Zürich 6
Furrer Peter, stud. chem., Habermatten 20, Riehen BS
Heise Michael Dr., Witikonerstraße 28, Zürich 32
Imber Eugen, dipl. Chem., Straßburgerallee 121, Basel
von Känel Alfred, dipl. Chem., Turnerstraße 1, Birsfelden
Kohlmann Johannes, Chemiker, Käppelistraße 24, Olten
Moesch R., stud. chem., Stein AG
Morf Hans, stud. chem., Lerchenbühl 13, Burgdorf
Müller Rudolf, stud. chem., Kirchgasse 22, Zürich 1
Ruckstuhl Oscar, dipl. Chem., Delsbergerallee 63, Basel
Schenk Hans Dr., Stockernweg 23, Bern
Scherrer Samuel, dipl. Chem., Hochstraße 3, Zürich 44
Schmid René, dipl. Ing.-Chem., Les Saules, Nyon
Solms Ulrich, Dr. phil., Häsingerstraße 31, Basel
Stauffer Hans-Peter, stud. chem., Lindenhubelweg, Burgdorf-Steinhof
Wild Sam. Dr., Chemiker, Langegasse 4, Basel
Wilhelm Georg, Chemiker, Fährweg 43, Olten
Zähringer Fritz, dipl. Ing.-Chem., Wettsteinallee 188, Basel

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

### Naturforschende Gesellschaft Bern und Berner Chemische Gesellschaft

Gemeinsame Sitzung vom 4. Mai 1951

W. NOWACKI (Bern), *Die Beugung von Materiewellen (Elektronen, Neutronen) an Molekülen und Kristallen als Hilfsmittel zur Strukturermittlung*

Die Röntgenstrahlen weisen Eigenschaften sowohl von Wellen (Interferenzen, Beugung am Kristall) wie von Korpuskeln auf (Ionisierung von Gasen, lichtelektrischer Effekt). Die beiden Eigenschaften sind dual oder komplementär. Bei der Materie (Elektronen, Protonen, Neutronen, $\alpha$-Teilchen, Atome, Moleküle, Kristalle) war der primäre Aspekt der des Teilchens. Im Jahre 1925 äußerte Prince LOUIS DE BROGLIE die Idee, daß jede Korpuskel von einer Welle der Wellenlänge $\lambda = h/G$ ($G$ = Impuls; im einfachsten Fall = $mv$) begleitet sei. Im gleichen Jahre sagte W. ELSASSER voraus, daß diese DE-BROGLIE-Wellen am Einzelatom oder am Kristallgitter gebeugt werden könnten. Seine Arbeit blieb unbeachtet, da man geistig noch zu wenig auf die ganze Problemstellung vorbereitet war. Im März 1926 veröffentlichte E. SCHRÖDINGER seine erste Abhandlung zur «Wellenmechanik», derzufolge es möglich war, die Einwirkung eines Elektronenstrahles auf ein Kristallgitter zu berechnen. Unter dem Eindruck dieser Arbeiten suchten gleichzeitig und unabhängig voneinander C. J. DAVISSON und L. H. GERMER in den USA und G. P. THOMSON und A. REID in England nach derartigen Effekten, welche sie auch tatsächlich fanden. Die beiden ersten Forscher ließen langsame Elektronen (einige 100 eV) auf einen Nickeleinkristall fallen und konnten die beobachteten Effekte der Reflexion an der Kristalloberfläche nur unter der Annahme einer Elektronenwelle erklären; die zweiten sandten schnelle Elektronen ($10^4$ eV) durch einen dünnen Einkristall (Glimmerfolie) oder durch eine dünne Schicht kleinster Kristallite (Pulvermethode) hindurch und erhielten Diagramme, welche den mit Röntgenstrahlen erhaltenen Pulverdiagrammen völlig analog waren, was wiederum den Wellencharakter der Elektronenstrahlen bestätigte. Schließlich gelang in den Jahren 1940–1943 H. BOERSCH in Deutschland der direkte Beweis der Wellennatur der Elektronen durch Beugung derselben an einer Kante. – Wegen der großen Absorption der Elektronen können dieselben nur in sehr beschränktem Umfang zur eigentlichen Kristallstrukturbestimmung verwendet werden, wohl hingegen zur Untersuchung von Oberflächen, dünnen Folien und mikrokristallinen Schichten. Eine wesentliche Ausnahme liegt dann vor, wenn die den Kristall aufbauenden Teilchen so groß sind, daß sie im Elektronenmikroskop zur Abbildung gebracht werden können. Dies ist nach den Aufnahmen von WYCKOFF bei den Virus der Fall. Beugt man den Elektronenstrahl nicht am Kristall, sondern am einzelnen freien Molekül im Gaszustand ab, so ist die Situation für eine Molekülstrukturbestimmung sehr günstig. Der Referent hatte diese Methodik im Jahre 1947 in Pasadena (Calif.) am Institute von Professor L. PAULING kennengelernt und auf einen Kohlenwasserstoff Adamantan ($C_{10}H_{16}$) angewandt. Die Diagramme ähneln denen einer Pulveraufnahme; nur fällt die Intensität der Ringe gegen außen rasch ab. Diese Elektronenbeugung an Gasen ist strukturchemisch von unschätzbarem Nutzen. Vor kurzem erschien eine Zusammenstellung der an etwa 500 Substanzen gewonnenen Daten (Molekülstrukturen, Bindungslängen, -winkel).

Andere materielle Teilchen, wie Protonen, H-, $H_2$- und He-Strahlen, wurden durch Reflexion an Kristalloberflächen ebenfalls zur Beugung gebracht. Diese Experimente beweisen auch hier die Wellennatur der Materie. Diese Versuche haben aber keine mineralogisch-kristallographische oder strukturelle Anwendungen erfahren.

Ganz anders verhält es sich mit dem im Jahre 1932 von J. CHADWICK entdeckten Neutron. Das Neutron hat die Ladung Null, eine Masse, die etwas größer als die des H-Atoms ist, eine lineare Ausdehnung von ca. $10^{-12}$ cm, d. h. $10^4$mal kleiner als ein Atom im Kristall, einen Spin, ein magnetisches Moment, eine Geschwindigkeit $v$ und, wenn es sich beugen läßt, eine Wellenlänge

$$\lambda = h/mv, \text{ numerisch} \qquad \lambda \text{ (in } A) = 0{,}285 \sqrt{E \text{ (in eV)}}.$$

Für Beugungsversuche sind praktisch wichtig: $V = 0{,}001$ bis 1000 eV, entsprechend $\lambda = 9$ bis 0,009 Å. Die Ausbeute der gewöhnlichen Neutronenquellen (RaBe-, RaB-Element; Cyclotron) ist viel zu klein, um damit Beugungsversuche anstellen zu können. Diese wurden erst durch die Konstruktion der «Piles» (Uranbrenner), welche einen hinreichend starken Neutronenstrahl liefern, ermöglicht. Dieser Strahl wird zuerst monochromatisch gemacht und dann auf einen Einkristall oder ein Pulver geschickt. Die beobachteten Effekte sind denen mittels Röntgen- oder Elektronenstrahlen erhaltenen durchaus analog, wobei der wichtige Unterschied besteht, daß die Röntgenstrahlen von den Elektronen der Atome, die Elektronenstrahlen von den Elektronen und den Kernen der Atome und die Neutronenstrahlen nur von den Atomkernen (zur Hauptsache) gebeugt werden. Die abgebeugten Neutronen können photographisch oder mittels eines GEIGER-MÜLLER-Zählers nachgewiesen werden. Im Jahre 1948 publizierten E. O. WOLLAN, C. G. SHULL und M. C. MARNEY (Oak Ridge, USA) die erste mit Neutronen erhaltene LAUE-Aufnahme.

Eine neue Wissenschaft – die Neutronenkristallographie – ist entstanden. Das Streuvermögen der Atome für Neutronen ist von demjenigen für Röntgenstrahlen im allgemeinen total verschieden und theoretisch noch nicht vorauszusagen. Die Atome H, $Li^7$, Li, Ti und Mn verhalten sich grundsätzlich von den übrigen Atomen verschieden. Die Streuung verschiedener Isotope eines Atoms kann sehr verschieden sein. Der Wasserstoff streut relativ stark (Gegensatz zu Röntgenstrahlen!). Die Strukturen von NaH, NaD und $H_2O$ (Eis) konnten deshalb eindeutig aufgeklärt werden. Es wurde mit der H-Lagenbestimmung in Kristallen organischer Verbindungen begonnen (HARWELL, England). Bei Legierungen beispielsweise ist es möglich, daß das Streuvermögen der Atome der Komponenten für Röntgenstrahlen fast gleich, für Neutronen aber beträchtlich verschieden ist. Dann kann eine Neutronenbeugungsaufnahme den Ordnungsgrad eventuell erkennen lassen. Ein derartiges Beispiel ist die Legierung FeCo, bei der das Verhältnis der Intensität der Überstrukturlinie (100) zur Intensität der Linie (110) für Röntgenstrahlen gleich 1 : 1390, für Neutronen hingegen 1 : 6 ist. Röntgenographisch läßt sich die Ordnung daher kaum, mittels Neutronenbeugung leicht nachweisen. Autoreferat

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

*Phase Transformations in Solids.* Von R. SMOLUCHOWSKI, J. E. MAYER und W. A. WEYL. X + 660 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1951. Gebunden $ 9.50. – Das Werk stützt sich auf ein Symposium, das im August 1948 an der Cornell University gehalten wurde. Es zeigt folgende Gliederung: On the General Theory of Phase Transitions; A General

Method for Imperfect Crystals and Phase Transitions; Crystallization as a Cooperative Phenomenon; Fundamental Aspects of Diffusion in Solids; Nucleation Theory; Crystallographic Aspects of Phase Transformations; The Solid-Liquid Transitions in Silver Halides; Phase Transformations in One-Component Silicate Systems; Phase Transformations in Polycomponent Silicate Systems; Transitions in Glass; Phase Transitions in Ferroelectries; Transformations in Pure Metals; Order-Disorder Transitions in Metal Alloys; Precipitation of Solid Solutions of Metals; The Eutectoid Reaction; The Martensite Transformation.

*Grundlagen der Metallkunde in anschaulicher Darstellung.* Von G. MASING. 3. Auflage. VIII + 148 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951. Geheftet DM 12.60. – Im vorliegenden Büchlein, das aus Vorlesungen heraus entstanden ist, wird in kurzer und klarer Darstellung das Grundsätzliche der Metallkunde besprochen. Am Beispiel binärer Systeme wird der Aufbau, die thermische Behandlung, plastische Verformung, Eigenspannung und die Rekristallisationserscheinungen sowie die Korrosion der Legierungen erläutert. Sowohl dem Studenten als auch demjenigen, der sich rasch in das Gebiet einarbeiten will, wird dieses Werk große Dienste leisten. Wünschenswert wäre, wenn in einer Neuauflage etwas mehr die Literatur berücksichtigt würde. Auch auf andern Gebieten entsprechen solche sich auf das Wesentliche beschränkende Einführungen einem vorhandenen Bedürfnis.

H. FLÜCKIGER

*Organische Chemie.* Von A. F. HOLLEMAN. Lehrbuch der Chemie, 2. Teil, bearbeitet von F. RICHTER. XII + 526 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1951. Gebunden DM 24.–. – Voici une nouvelle édition de cet excellent traité élémentaire de chimie organique qu'on retrouve depuis plus de cinquante ans (la première édition date de 1898) entre les mains des débutants en chimie organique. L'auteur qui depuis 1930 s'occupe de la mise au point de l'ouvrage primitif, selon les conceptions modernes, M. FRIEDRICH RICHTER a su très heureusement y introduire les notions actuelles tout en gardant le cadre primitif qui a fait ses preuves au point de vue didactique. Il est évident qu'il ne s'agit que d'une introduction à l'étude de la chimie organique, mais les débutants utiliseront certainement cet ouvrage avec fruit.

E. CHERBULIEZ

*Réarrangements moléculaires et inversion de Walden.* XXX^es Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, Montpellier, 24 avril 1950. 152 pages. Centre National de la Recherche Scientifique, Paris 1951. – Sous forme d'un tiré à part du Bull. Soc. Chim. France (n° de mars-avril 1950), le Centre National de la Recherche Scientifique français a publié les exposés (ainsi que les discussions qui les ont suivis) faits aux colloques internationaux de Montpellier d'avril 1950. Ces 29 exposés sont fort intéressants et constituent une très bonne mise au point des conceptions les plus récentes dans ce domaine, mise au point due à la collaboration de spécialistes distingués d'Europe et d'Amérique.

E. CHERBULIEZ

*Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate.* Von F. KAINER. XII + 698 Seiten. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1951. Gebunden DM 60.–. – Der Verfasser – Techniker und Patentanwalt in einer Person – beginnt seine wertvolle Zusammenfassung über die Kunststoffe mit einer kurzen Einleitung über das monomere Vinylchlorid. Im ersten Teil werden sodann die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von homogenen und heterogenen Polymerisaten des Vinylchlorids, die Nachbehandlung, wie Chlorierung, Stabilisierung, Härtung, Weichmachung und Plastizierung, dieser Polymerisate und die durch Verarbeiten mit anderen Kunst- oder Naturstoffen erhaltenen modifizierten Polyvinylchlorid-Massen behandelt. Anschließend werden die chemische Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Kunststoffe sowie das für den technischen Einsatz so wichtige Verhalten gegenüber Wasser, Lösungsmitteln und Chemikalien besprochen. Die derzeit noch im Fluß befindliche und nicht abgeschlossene chemische und physikalische Untersuchung von Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisaten sind im dritten Teil zusammengefaßt. Nach einem kurzen Eingehen auf die chemische Umsetzung von Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Vinylchlorids werden die Herstellung der zur weiteren Verarbeitung erforderlichen Lösungen, Emulsionen, Pasten u. dgl. eingehend beschrieben. Die für den Einsatz von Polyvinylchlorid-Massen so wichtigen Verformungsverfahren, und zwar sowohl die spanabhebende als auch die spanlose Verformung, sind im vierten Teil ausführlich behandelt und ebenso die Verfahren, welche die Herstellung von besonderen Formkörpern, wie Schwämme, Schläuche, Rohre, Folien, Filme, Platten, Fäden, Fasern usw., ermöglichen. Anschließend werden die bei den thermoplastischen Polyvinylchlorid-Massen anwendbaren Schweißverfahren besprochen. Der fünfte Teil behandelt schließlich die Anwendung von Polyvinylchlorid-Kunststoffen in Papierindustrie, Filmindustrie, Textilindustrie, Bekleidungsindustrie, Filz- und Wachstuchindustrie, Bürstenindustrie, Fischereigewerbe, Tapeziergewerbe, Kunstlederindustrie, Lederindustrie, Schuhindustrie, Lack- und Farbenindustrie, Klebstoff- und Kittindustrie, Verpackungsindustrie, Bürobedarf, Graphisches Gewerbe und Photographie, chemische Industrie, Glasindustrie, Korrosionsschutz, Apparatebau, Maschinenindustrie, Elektroindustrie, Baugewerbe, Medizin und andere. Die Literatur konnte bis etwa Mitte 1950 berücksichtigt werden. Die Patente sind nicht nur im Text verarbeitet, sondern auch in einem Verzeichnis nach Ländern geordnet zusammengestellt. Namen- und Sachverzeichnis schließen sich an. Trotz der Vielseitigkeit des verarbeiteten Materials ist es dem Verfasser gelungen, eine klare Übersicht zu bewahren. Auch die Ausstattung ist erfreulich.

CH. SCHWEIZER

*Das Holzöl.* Von E. FONROBERT. 548 Seiten. Berliner Union GmbH, Stuttgart 1951. Gebunden DM 86.–. – Im vorliegenden Buch hat der bekannte Forscher seine eigenen Arbeiten zusammen mit etwa 3000 Literaturstellen zu einem Werk verarbeitet, in welchem das gesamte Holzölgebiet nahezu erschöpfend dargestellt ist. Die übersichtliche Darstellung gliedert sich in botanische Beschreibungen, Gewinnung und Handel, physikalische, physiologische und chemische Eigenschaften, Prüfung und Verwendung, wobei sowohl die wissenschaftliche wie die praktische Seite berücksichtigt wird. Einen breiten Raum nimmt die Darstellung der bis heute noch nicht vollständig aufgeklärten Vorgänge ein, die sich bei der Verkochung des Holzöles zu Standöl und bei der Filmbildung abspielen. Ein umfangreiches Sach- und Patentregister sowie ein nach Autoren geordnetes Literaturverzeichnis ergänzen das Buch zu einem Nachschlagewerk, das für Wissenschafter und Praktiker des Lackharz- und Anstrichmittelgebietes von großem Nutzen sein wird.

M. HOCHWEBER

*An Introduction to the Chemistry of the Silicones.* Von EUGENE G. ROCHOW. 213 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman and Hall Ltd., London 1951. Gebunden $ 5.00. – Die zweite Auflage dieses bekannten Werkes weist gegenüber der im Jahre 1946 erschienenen ersten Auflage einige Erweiterungen auf, die das Bild der Silicone noch besser abrunden und hauptsächlich die neueren Erkenntnisse in Forschung und Anwendung berücksichtigen. Es ist heute eine feststehende Tatsache, daß die Organo-Siliciumchemie neben der klassischen Organo-Kohlenstoffchemie schon recht selbständig geworden ist. Da der Autor an dieser Entwicklung maßgebend beteiligt war und er als eigentlicher Vater der modernen Siliciumchemie gilt, ist er wie kein zweiter berufen, uns in dieses Gebiet einzuführen. Die neuen Siliciumverbindungen erregen als Werkstoffe, sei es in Form von temperaturbeständigen Schmiermitteln oder als sehr hitzefeste Kautschuke und Lacke, die größte Aufmerksamkeit der Technik und werden auch in der Schweiz, wenn vorläufig noch in kleinem Maßstabe, bereits mit Erfolg eingesetzt.

R. HERZOG

## Extraits Referate Relazioni

(Dr. Ch. Schweizer zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

### Allgemeine anorganische Industrien
### Industries inorganiques générales

661.2 ... *Calciumsulfat als chemisches Rohmaterial.* G. I. Higson, Chem. Eng. News *29*, 4469–74 (1951). – Länder, in denen weder elementarer Schwefel noch Pyrit oder Blende, aber reichliche Mengen von Sulfaten vorkommen, wenden ihr Interesse dem Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ oder seinem Anhydrit zu. Die Verwendung von Anhydrit weist gegenüber dem Gips neben anderen Vorteilen den des geringeren Wassergehaltes auf. Außer der Gewinnung von Schwefelsäure aus Calciumsulfat (Chimia *3*, 248, 1949) konnte auch die direkte Gewinnung von Ammoniumsulfat durch Umsetzung von Calciumsulfat mit Ammoniumcarbonat in wässeriger Lösung technisch verwirklicht werden:

$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$$

Es handelt sich hier um eine sehr einfach verlaufende Reaktion, doch waren erhebliche apparative Schwierigkeiten zu überwinden. Die übrigen chemischen Verwendungsmöglichkeiten für Calciumsulfat sind verhältnismäßig gering. C. S.

663.6 ... *Aktuelles zum Fluorproblem. Neue Feststellungen im Wallis zum Problem «Fluor, Karies und Thyreoidea».* – Zyma-Journal (Nyon), Nr. 2, 6–13 (Oktober 1951). – Im Zusammenhang mit vorwiegend amerikanischen Berichten über die Bedeutung geringer F-Mengen für die normale Entwicklung von Knochen und Zähnen, insbesondere über die vermehrte Kariesresistenz in Gegenden mit F-haltigem Trinkwasser, wurden auch die schweizerischen Verhältnisse geprüft. Neue Untersuchungen von Th. v. Fellenberg ergaben große Unterschiede im F-Gehalt von Trinkwasser aus verschiedenen Landesgegenden. Im allgemeinen ist der F-Gehalt sehr gering und beträgt weniger als 0,1 mg/l; an wenigen Stellen wurde mehr als 0,5 mg und nur vereinzelt Werte von 1,0–1,4 mg gefunden. Interessant ist die Feststellung, daß die Kariesanfälligkeit in Chippis, wo das Wasser F-haltig ist, erheblich geringer ist als in dem nur 2 km entfernten Sierre, wo Trinkwasser und Boden nur sehr wenig F enthalten. Ähnlich ist in Le Châble, mit F-armem Trinkwasser, die Karies sehr verbreitet, in dem wenig weiter talabwärts in der Nähe von Fluorit-Vorkommen gelegenen Sembrancher, mit 1,4 mg F im Trinkwasser, jedoch selten. Ein Zusammenhang zwischen F-Zufuhr und Schilddrüsenwachstum oder Kropf konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. A. Koller

### Metallurgie / Métallurgie

669.1 ... *Wirkungsgrad verschiedener Verfahren zur Entfernung der Mineralölfilme von der Stahloberfläche.* M. Smialowski et al., Prace GIMet (poln.) *3*, 55 (1951). – Bei den Entölungsversuchen mit Stahlproben, die mit einer dünnen Maschinenölschicht bedeckt waren, wurde festgestellt, daß eine visuelle Verfolgung der Benetzung von Versuchsproben durch Wasser eine exaktere Kontrolle des Entölungsgrades ermöglicht als die gravimetrische Arbeitsweise oder Eintauchen in eine saure $CuSO_4$-Lösung. Empfindlicher als die Wasserprobe ist nur eine optische Methode, bei welcher man die Intensität der Fluoreszenz mißt, die bei der Bestrahlung von Ölfilmen mit ultravioletttem Licht auftritt. Die dünnen Mineralölfilme ließen sich von fein geschmirgelten Stahlproben durch wässerige Lösungen von 3 % Wasserglas, 1 % NaOH und 1 % Netzmittel bei 90–95 °C rasch entfernen (als Netzmittel wurden das synthetische Produkt «Leonil S» und gewöhnliche Natronseife verwendet). Noch bessere Resultate wurden auf elektrolytischem Wege unter Anwendung eines 3 % Wasserglas, 1 % NaOH und 0,75 % $Na_3PO_4$ enthaltenden Bades erzielt (Temperatur 90–95 °C, Nickelanoden, kathodische Stromdichte 3,5 A/dm²). Die beim Walzen der Stahlbleche in ihre Oberfläche hineingepreßten Ölreste konnten allerdings nur mit Trichloräthylen gänzlich extrahiert werden. A. Bukowiecki

669.4 ... *Kompakte Bleiniederschläge aus Acetatbädern.* M. Perec, Prace GIMet (poln.) *3*, 217 (1951). – Aus einem Bleiacetat-Essigsäure-Bad mit 120 g/l Pb und 20 g/l $CH_3COOH$ lassen sich bei 20–25 °C sehr gut haftende, porenfreie Bleischichten kathodisch abscheiden, wenn man dieser Lösung noch 4 g/l β-Naphtol und 2 g/l Holzleim beigibt. Die Bildung von sehr feinen Bleikristallen ist die Folge der Adsorption von polaren β-Naphtolmolekülen an den Korngrenzen und der Blokkierung dieser Moleküle durch die kolloidalen Leimteilchen. Die erhaltenen Bleischichten sind etwas härter und fester als Walzblei. Sie haften sehr gut auf Kupfer, Siliciumbronze, Eisen und Blei; von den Kathoden aus nichtrostendem austenitischem Stahl blättern sie dagegen ab. Es werden lösliche Anoden aus Bleiblech verwendet. Die empfohlene Stromdichte beträgt 1 bis 1,5 A/dm². A. Bukowiecki

669.71 ... *Theorie der elektrischen Gewinnung von Aluminium.* E. Bonnier, Bull. Soc. Chim. France D 131–40 (1950); nach Chem. Abstr. *45*, 6088 (1951). – Bei der Elektrolyse von Kryolith-Tonerde-Schmelzen mit Kohleelektroden erfolgt der Stromtransport vorwiegend durch $Na^+$ und $F^-$. Bei der Elektrolyse werden primär Na und F abgeschieden, worauf sekundär $AlF_3$ durch Na reduziert wird, während an der Anode das F mit Tonerde reagiert unter Rückbildung von $AlF_3$ und Abspaltung von O, der seinerseits wieder mit dem Elektroden-C reagiert unter Bildung von CO und $CO_2$, in einem Verhältnis, wie es annähernd aus Gleichgewichtsreaktion $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ theoretisch zu erwarten ist. Fein verteiltes Na vermag ebenfalls etwas $CO_2$ zu CO zu reduzieren. A. Koller

669.71 ... *Legierungen auf Aluminium-Zink-Magnesium-Basis.* H. Hug, Schweiz. Arch. *17*, 289–98 (1951). – Schon seit über zwanzig Jahren ist bekannt, daß man mit Al-Zn-Mg-Legierungen Festigkeitswerte von über 50 kg/mm² erreichen kann bei einer Streckgrenze von 45 kg/mm². Die Spannungskorrosionsanfälligkeit dieser Legierungen, die im warmausgehärteten Zustand besonders ausgeprägt ist, verhinderte jedoch eine technische Anwendung, und erst nach langwierigen Entwicklungsarbeiten gelang es, diese Schwierigkeit zu meistern durch stabilisierende Zusätze von Mn, Cr, Cu, V. Als Ergebnis der in verschiedenen Ländern betriebenen Forschungsarbeiten stehen heute hochwertige Al-Zn-Mg-Legierungen zur Verfügung, u. a. 75 S, Zicral, RR 88, Hy 43, Ergal usw.; schweizerische Untersuchungen führten zu den Werkstoffen Unifont, Unidal und Perunal. A. Koller

669.71 ... *Das Alodine-Verfahren, ein neues Schutzverfahren für Aluminium und seine Legierungen.* A. Pollack, Metall (Berlin) *5*, 434–6 (1951). – Für vermehrten Korrosionsschutz auf Al und Al-Legierungen sowie als Verankerungsgrund für Anstrichfarben eignet sich das Alodine-Verfahren, das in der Anwendung erheblich einfacher und billiger ist als anodische Oxydation und in bezug auf Wirksamkeit dem MBV-Verfahren überlegen ist. Es handelt sich um dünne chemische Schutzüberzüge, wie man sie erhält durch Eintauchen in die etwa 50° warme wäßrige Alodine-Lösung, die zur Hauptsache Phosphate, Chromate und Fluoride in abgestimmtem Mengenverhältnis enthält. Für größere, zur Tauchbehandlung nicht geeignete Bauteile kann Alodine-Lösung auch durch Spritzen oder Aufbürsten aufgetragen werden. A. Koller

669.71 ... *Ultraschall-Löten von Leichtmetallen.* A. E. Crawford, Metallurgia (Manchester) *44*, 113–6, 121 (1951). – Der auf der Oberfläche von Al und Al-Legierungen stets vorhan-

dene Oxydfilm verhindert eine Benetzung des Al durch das Lot. Eine Verwendung oxydlösender Flußmittel wiederum hat den Nachteil, daß dadurch die Korrosionsbeständigkeit der Al-Teile beeinträchtigt wird. Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen beim Ultraschall-Löten, wobei durch die mit Ultraschallfrequenz vibrierende Spitze des Lötkolbens der Oxydfilm zertrümmert und die blanke Metallfläche freigelegt wird. Aufbau und Anwendung eines «Mullard»-Ultraschall-Lötkolbens mit magnetostriktivem Ultraschallgeber werden beschrieben.

A. KOLLER

669.71 ... *Preßschweißen von Aluminium bei verschiedenen Temperaturen.* M. A. MILLER und G. W. OYLER, Welding J. *30*, Nr. 10, Res. Suppl., 486-s–498-s (1951). – Durch geeignetes Zusammenwirken von Druck, Temperatur und Zeit lassen sich verschiedene Werkstoffe, so auch Al, bei Temperaturen unterhalb des Soliduspunktes, also ohne Schmelzen, verschweißen. Bei Temperaturen unterhalb 260° steht der Anpreßdruck im Vordergrund, bei höheren Temperaturen spielen auch Diffusionsvorgänge mit. A. KOLLER

669.71... *Untersuchungen an gesintertem Aluminium.* E. BOENISCH und W. WIEDERHOLT, Z. Metallkde. *42*, 344–8 (1951). – Der durch Sintern und Pressen aus Al-Pulver hergestellte SAP-Werkstoff (vgl. Chimia *5*, 184, 1951) ergibt nahezu Festigkeitswerte wie ausgehärtete Al-Legierungen. Da der Werkstoff nicht rekristallisieren kann, geht die Festigkeit auch durch langdauernde Erwärmung nicht zurück. Bemerkenswert ist die hohe Warmfestigkeit, die auch bei 500° noch 10 kg/mm² beträgt. Das an sich nicht sehr hohe Verformungsvermögen bleibt bei hohen und tiefen Temperaturen praktisch unverändert. – Gegen schwach angreifende chemische Stoffe verhält sich SAP ähnlich wie Rein-Al, hingegen ist die Schutzwirkung der Oxydschicht in Gegenwart von Chlorionen etwas geringer und es tritt Lochfraß ein. Gegen stark wirkende Stoffe, wie NaOH oder HCl, ist die Korrosionsanfälligkeit größer als bei Rein-Al.

A. KOLLER

669.71 ... *Die Anwendung des Aluminiums in der Elektrotechnik, seine nationale und internationale Normung.* M. PREISWERK, Bull. schweiz. elektrotechn. Ver. *42*, 945–9 (1951). – Die Elektroindustrie verbraucht bedeutende Mengen von Al und auch Al-Leitlegierung Aldrey, vorwiegend als Stromleiter für Freileitungen zur Übertragung elektrischer Energie und für Stromschienen in Schaltanlagen. Eine Verwendung von Al-Draht für Wicklungen, z. B. in Generatoren, Motoren, Transformatoren, ist durchaus möglich, bietet aber gegenüber der Kupferausführung keine Vorteile. Für Hausinstallationsleitungen und für Kontakte in Schaltapparaten ist Al wenig geeignet. Eine Ausnahme bilden die in einigen Städten gebauten Fahrleitungsnetze für Trolleybus und Straßenbahn aus profiliertem Stahl-Al-Draht mit Schleiffläche aus Stahl. A. KOLLER

## Allgemeine organische Industrien
## Industries organiques générales

661.723... *Produzione del cloruro di vinile su scala industriale.* J. C. VLUGTER et al., Chim. e Ind. *33*, 613–8 (1951). – Descrizione del procedimento applicato in Olanda dalla Shell, per la preparazione industriale del cloruro di vinile. Partendo dall'etilene si ottiene mediante clorurazione il 1,2-dicloretano:

$$CH_2=CH_2+2Cl \rightarrow ClCH_2 \cdot CH_2Cl$$

Questo prodotto, per scomposizione termica a circa 500 °C, si trasforma in cloruro di vinile:

$$ClCH_2 \cdot CH_2Cl \rightarrow CH=CH \cdot Cl + HCl$$

C. S.

665.51... *Quantitative Trennung von West Virginia Petroleum.* A. J. W. HEADLEE und R. E. MCCLELLAND, Ind. Eng. Chem. *43*, 2547–52 (1951). – Durch Anwendung neuer Trennungsverfahren kann das Rohöl bekanntlich weitgehend zerlegt werden (RISI, Chimia *1*, 239, 1947), ohne daß aber die Zusammensetzung heute in allen Einzelheiten bekannt ist (GOLDSTEIN, *The Petroleum Chemicals Industry*, S. 12, New York und London 1950). In vorliegender Arbeit wird die Gewinnung mehrerer hundert Fraktionen aus einem West Virginia Petroleum beschrieben, die sich in die drei Hauptgruppen Paraffin-Naphten-Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe und asphaltische Rückstände (Asphalt und sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen) einordnen lassen. C. S.

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

676.1... *Zellstoffgewinnung nach dem Magnesiumsulfit-Verfahren.* W. Q. HULL et al., Ind. Eng. Chem. *43*, 2424–35 (1951). – Bei der kalorischen Verwertung von Calciumsulfitablauge erhält man Calciumsulfat, das nicht mehr in wirtschaftlicher Weise in Calciumoxyd und Schwefeldioxyd aufgespalten werden kann. In einigen Betrieben hat man deshalb versucht, das Calcium durch Natrium und Ammonium zu ersetzen. Die Rückgewinnung dieser Basen als für das Sulfitverfahren wieder verwendbare Chemikalien ist aber kompliziert und kostspielig. Als aussichtsreich wird das Magnesiumsulfit-Verfahren bezeichnet, bei welchem beim Verbrennen der eingedickten Ablauge nicht nur der kalorische Energiebedarf der Kocherei gedeckt werden kann, sondern theoretisch sowohl der Schwefel wie auch das Magnesium zurückgewonnen wird. Trotzdem das Verfahren noch nicht zur Vollkommenheit entwickelt ist, mißt man ihm große Bedeutung bei, da es die Verunreinigung der Flüsse durch calciumsulfathaltige Abwässer verhindert. C. S.

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

615.31... *Nebenerscheinungen im Verlaufe der Tuberkulosebehandlung mit Paraaminosalicylsäure (PAS).* L. MORANDI et al., Schweiz. med. Wschr. *81*, 1301–5 (1951). – Bei der Tuberkulosebehandlung mit p-Aminosalicylsäure sind Nebenerscheinungen nicht so selten, wie ursprünglich angenommen wurde (vgl. Chimia *4*, 244, 1950). Neben meist belanglosen, von Dosierungs- und Darreichungsformen abhängigen Erscheinungen (Magen-Darm-Störungen, Nierenreizungen, Blutveränderungen usw.) wurden Exantheme, febrile Reaktionen, angioneurotische Ödeme, Anurien und Polyneuritiden beobachtet. Diese Nebenerscheinungen dürften allergischer Natur sein. In einigen Fällen ist es gelungen, mit kleinen, progressiv gesteigerten Dosen von p-Aminosalicylsäure eine Desensibilisierung zu erreichen, so daß die Therapie weitergeführt werden konnte, ohne daß Nebenerscheinungen auftraten. C. S.

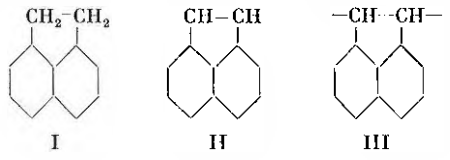
615.32 ... *La signification de la cocarboxylase pour le métabolisme et la thérapeutique.* S. MARKEES, Schweiz. med. Wschr. *81*, 1145–9 (1951). – On sait que l'acide pyruvique occupe une position centrale parmi les produits de transformations des trois classes d'aliments. En cas d'acidoses, c'est-à-dire d'accumulations anormales de produits acides du métabolisme, on recommande l'application thérapeutique de la cocarboxylase (v. Chimia *3*, 301, 1949). C. S.

## Kautschuk und Kunststoffe
## Caoutchouc et autres matières plastiques

678.78 ... *Chlorkautschuk aus Latex.* G. J. VAN AMERONGEN, Ind. Eng. Chem. *43*, 2535–40 (1951). – Chlorkautschuk wird gewöhnlich durch Einleiten von Chlor in eine Kautschuklösung erhalten. Er kann aber auch durch Einwirken von Chlor auf stark angesäuerten Latex von natürlichem oder synthetischem Kautschuk gewonnen werden, dem man zur Verhinderung der Säurekoagulation kationaktive oder neutrale Emulgierungsmittel als Stabilisatoren zugesetzt hat. Der Vorteil gegenüber der Verwendung von Kautschuklösungen besteht in der Möglichkeit, höhere Kautschukkonzentrationen zu verwenden, so-

wie im erleichterten Kühlen des weniger viskosen Latex während der Reaktion. Für gewisse Anwendungen ist es auch vorteilhaft, daß das ursprüngliche hohe Molekulargewicht des Ausgangsproduktes erhalten bleibt. C.S.

679.57... *Acenaphtylen, seine Polymeren und Mischpolymeren.* M. KAUFMAN und A. F. WILLIAMS, J. Appl. Chem. *1*, 489–503 (1951). – Das aus Steinkohlenteer erhältliche Acenaphten (I) läßt sich durch Wasserstoffabspaltung in das ungesättigte Acenaphtylen (II) überführen, dessen Doppelbindung es zur Gewinnung von Polymerisaten (III) und Mischpolymerisaten geeignet macht.



I II III C.S.

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

632.9... *Neuere Erfahrungen mit Welketoxinen.* E. GÄUMANN, Experientia 7, 441–7 (1951). – Die Erreger von pflanzlichen Infektionskrankheiten schädigen ihren Wirt hauptsächlich durch ihre Enzyme, welche die Wirtsubstanz auflösen, sowie durch ihre Toxine, welche im Wirt funktionelle Störungen verursachen. Die Welketoxine (Marasmine) wirken chemisch oder physikalisch auf ihre Wirtspflanzen ein. Zu den auf die Tomatepflanzen chemisch wirkenden Welkegiften gehören Lycomarasmin $C_9H_{55}O_7N_3$ und Fusarinsäure $C_{10}H_{13}O_2N$, während Javacinin $C_{15}H_{14}O_6$, Patulin $C_7H_6O_4$ und Enniatin A $C_{24}H_{42}O_9N_2$ als Hauptwirt die Kartoffelpflanze haben. Als physikalisch wirkende Welkestoffe sind bis jetzt ausschließlich Glucosane bekannt geworden. Es wurde kürzlich bestätigt, daß die Fusariumwelke der Tomaten und Nelken durch eine Behandlung der befallenen Pflanzen mit Lösungen von 2-Oxymethylnorcamphan, 4-Chloro-3,5-Dimethylphenoxyäthanol und 9-Oxychinolinsulfat geheilt werden kann. Es steht noch nicht fest, ob diese Substanzen unmittelbar den Erreger hemmen oder ob sie mittelbar seine Toxine inaktivieren. Auf jeden Fall haben aber diese Entdekkungen den Weg zu einer innern Therapie der Welkekrankheiten geöffnet. C.S.

664.1... *Stevosid, ein natürlicher Süßstoff.* A. KLAGES, Pharm. Zentralhalle *90*, 257 (1951); nach Schweiz. Apoth. Ztg. *89*, 854–5 (1951). – Durch Vereinigung von drei Molekülen Glucose mit einem Molekül des an und für sich geschmacklosen Polyalkohols Steviol $C_{20}H_{30}O_3$ entsteht das in den Blättern der in Paraguay vorkommenden Komposite *Stevia Rebaudiana* enthaltene Steviosid $C_{38}H_{60}O_{18}$, das die 300fache Süßkraft von Rohrzucker besitzt. Diese entspricht also etwa der des Dulcins. Steviosid ist aber frei von schädlichen Wirkungen. C.S.

## Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

### Arzneimittel

#### A. Vitamine

*1. Vitamin A*

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

**HP 275432** (49). Vitamin-A-Acetale. Kondensation eines Acetals aus 1-Oxy-3-methyl-penten-(2)-in-(4) nach GRIGNARD mit 4-Trimethylcyclohexenyl-2-methyl-buten-(2)-al-(1), wobei das entsprechende Acetal von 1,6-Dioxy-3,7-dimethyl-9-trimethylcyclohexenyl-nonadien-(2,7)-in-(4) erhalten wird, und darauffolgende partielle Hydrierung, Allylumlagerung und Wasserabspaltung.

**HP 267556** (48). Vitamin-A-Ester. Behandlung von 1-Acyloxy-3,7-dimethyl-6-oxy-9-(2′, 6′, 6′-trimethylcyclohexenyl)-nonatrien-2,4,7 mit wässerigem Halogenwasserstoff in einem halogenierten Kohlenwasserstoff mit großem Dipolmoment (z.B. Chloroform) ohne Erwärmen, wobei eine Veresterung und gleichzeitig eine Allylumlagerung erzielt wird, und nachherige Abspaltung von Halogenwasserstoff.

*2. Vitamin-B-Komplex*

*American Cyanamid Company, New York:*

**HP 273813** (P 46). Folsäure. Kondensation von p-Amino-benzoyl-glutaminsäure mit einem 2-Amino-6-oxy-8-aminomethyl-pteridin, wobei das Stickstoffatom in 8-Stellung tertiär oder quaternisiert ist.

**HP 277306** (P 46). Dimethylester der Folsäure. Man läßt 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin, 2,3-Dioxy-acrolein und den Dimethylester der p-Amino-benzoyl-glutaminsäure aufeinander einwirken.

*Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:*

**HP 277148** (49). Reinigung von roher Folsäure durch Behandlung mit starken Mineralsäuren (*p*H unter 1), wodurch die Verunreinigungen in wasserlösliche Form übergehen.

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

**HP 276551** (P 47). Haltbare, zu Injektionen geeignete Lösung eines Thiaminderivates. Man setzt einer wässerigen Lösung von Thiaminmononitrat Salzsäure zu, wobei sich Thiaminmononitrathydrochlorid bildet.

*3. Vitamin C*

*Spolek pro chemickou a hutní výrobu, národní podnik, Prag:*

**HP 276412** (P 48). Säuren vom Typus der Ascorbinsäure. Umsetzung von 2-Keto-hexonsäuren mit Alkaliverbindungen von amphoteren Schwermetallen (Pb, Zn) und Zersetzung der erhaltenen Schwermetallsalze der gewünschten Säuren mit organischen Säuren, welche mit den Schwermetallen schwerlösliche Salze bilden.

*Simon L. Ruskin, New York:*

**HP 277478** (P 46). Calciumascorbinat läßt sich aus seinen wässerigen Lösungen in Form von nicht hygroskopischen Kristallen mit 2 Mol Kristallwasser ausscheiden.

#### B. Steroide

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

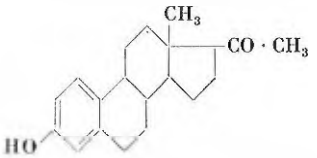
**HP 275272** (P 45). Cortison. Man acyliert $\Delta^4$-3,11-Diketo-17$\beta$,20,-21-trioxy-pregnen zum 21-Acyloxy-Derivat, behandelt eine Lösung desselben bei *p*H 1 bis 7 mit einem Oxydationsmittel (Chromsäure), wobei ein Gemisch von $\Delta^4$-3,11,20-Triketo-17$\beta$-oxy-21-acyloxy-pregnen und $\Delta^4$-3,11,17-Triketo-androsten erhalten wird, isoliert das Pregnen und verseift die 21-Acyloxygruppe.

*N. V. Organon, Oss (Niederlande):*

**HP 275617** (42). 11-Keto-progesteron. Halogenierung von 3,11,20-Triketo-pregnan und Abspaltung von Halogenwasserstoff.

*Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:*

**HP 277481** (P 48). Vom Östron abgeleitetes Methylketon der Formel



Behandlung von Östronacetat mit Kaliumcyanid, Wasserabspaltung aus dem erhaltenen Cyanhydrin unter Bildung einer Doppelbindung in 16-Stellung, Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf das Nitril, Hydrolyse und Hydrierung.

#### C. Chemotherapeutika, Antiseptika

*1. Sulfonamide*

*C. F. Boehringer & Söhne GmbH., Mannheim-Waldhof:*

**HP 275275** (P 49). Glykoside des Sulfanilamids. Bei Durchführung der Umsetzung in Gegenwart verdünnter organischer Säuren erhöhte Ausbeute.

*The Wellcome Foundation Limited, London:*

**HP 275969** und **276270** (P 47). 2-Sulfanilamido-chinoxaline, welche in 3-Stellung des Pyrazinringes durch einen niederen Alkylrest substituiert sind, und ferner im Benzolkern durch den Sulfanilamido-Rest substituierte Alkylchinoxaline; antibakteriell stärker wirksam als das 2-Sulfanilamido-chinoxalin.

### 2. *Quaternäre Ammoniumsalze*

*Abbott Laboratories, North Chicago:*

**HP 276549** (P 47). Von Stickstoffringverbindungen abgeleitete quaternäre Ammoniumsalze, die am Stickstoff einen 10 bis 18 C-Atome enthaltenden Alkylrest aufweisen.

*Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:*

**HP 276857** (49). $N_1$-Brom-$N_1$-cetyl-nicotinsäure-oxymethylamid. Aus Nicotinsäure-oxymethylamid und Cetylbromid.

### 3. *Organische Antimonverbindungen*

*Abbott Laboratories, North Chicago:*

**HP 276550** (P 47). Trialkylthio-stibine, worin die Alkylreste 8 bis 18 C-Atome enthalten. Aus Antimontrihalogeniden und den entsprechenden Mercaptanen oder ihren Alkalisalzen.

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

**HP 276856** (P 48). 2-Carboxyalkylmercapto-benzol-stibinsäuren. Man diazotiert ein Carboxyalkylmercapto-anilin und setzt die Diazoverbindung mit einem Antimonit um.

### 4. *Andere*

*Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:*

**HP 275800** (49). p-Hydroxylamino-salicylsäure; besonders gegen säurefeste Bakterien wirksam. Durch Reduktion aus der p-Nitro-Verbindung.

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

**HP 275968** (50). Chloramphenicol. Umsetzung eines L-threo-β-Phenyl-serin-alkylesters mit Dichloracetimidoäthyläther, Reduktion des erhaltenen L-2-Dichlormethyl-4-carbalkoxy-5-phenyl-oxazolins mit Lithium-Aluminium-Hydrid zum D-2-Dichlormethyl-4-oxymethyl-5-phenyl-oxazolin, Acetylierung dieses Alkohols, Nitrierung des Esters, Verseifung der Acetoxygruppe und hydrolytische Spaltung des gebildeten D-2-Dichlormethyl-4-oxymethyl-5-p-nitro-phenyl-oxazolins.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 276269** (48). 2-(4'-Phenyl-thiazolyl-2'-amino)-4-(β-diäthylamino-äthylamino)-chinazolin; gegen virulente Tuberkelbazillen wirksam. Umsetzen von 4-(β-Diäthylamino-äthylamino)-chinazolin mit einem austauschfähigen Substituenten in 2-Stellung (Halogen, OH, SH) mit 2-Amino-4-phenyl-thiazol.

## D. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

### 1. *Analgetika, Spasmolytika*

*Dr. Michael Erlenbach und Dr. Adolf Sieglitz, Frankfurt a. M.-Höchst:*

**HP 275013** (P 49). Abtrennung der analgetisch wirksamen linksdrehenden Komponenten aus Racematen von in 2-Stellung durch einen gesättigten Stickstoffring (z.B. Piperidin) substituierten 4,4-Diphenyl-heptan-5-onen. Fraktionierte Kristallisation der Salze mit optisch aktiven Säuren.

*Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:*

**HP 275273** (P 47). Tri-jodäthylat des 1,2,3-Tri-(β-diäthylamino-äthoxy)-benzols; *Curare*-Wirkung.

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

**HP 275620** (48). 1-Phenyl-2-methyl-3-(N-alkyl-N-aralkyl-aminomethyl)-4-isopropyl-pyrazolone; schmerzstillend, gefäßverengend, jedoch ohne erregende Wirkung auf das Zentralnervensystem. Kondensation von 1-Phenyl-2-methyl-3-halogenmethyl-4-isopropyl-pyrazolon mit einem Alkyl-aralkyl-amin.

*Egéma Société à responsabilité limitée, Paris:*

**HP 275966** (P 46). Morpholinsalz der Salicylsäure; besonders auch antirheumatisch wirksam.

### 2. *Auf das vegetative Nervensystem wirkende Mittel*

#### a) Antihistaminika

*Parke, Davis & Company, Detroit:*

**HP 273814** (48). p-Chlor- bzw. p-Brom-benzhydryl-β-dimethylamino-, β-diäthylamino-, β-methyläthylamino- oder β-piperidino-äthyl-äther; geringe Toxizität.

*Henri Morren, Forest-Bruxelles:*

**HP 276552** (P 47). p-Methoxy-benzhydryl-β-dimethylamino-äthyl-äther.

*American Cyanamid Company, New York:*

**HP 274381** (P 47). N,N-Dimethyl-N'-(pyridyl-2)-N'-(5-chlor-2-thenyl)-äthylendiamin.

*Abbott Laboratories, North Chicago:*

**HP 274614** (P 46). N-(pyridyl-2)-N-(thenyl-2)-N',N'-dimethyl-äthylendiamin.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**HP 274379** (47). Basische Ester von 1-Phenyl-cyclopentan-1-monothiocarbonsäuren der Formel $C_6H_5$-$C(C_4H_8)$-CO-S-$(CH_2)_{2-6}$-Am, wobei Am den Rest eines sekundären aliphatischen, cycloaliphatischen oder heterozyklischen Amins bedeutet; der Phenylrest kann allenfalls durch eine oder zwei Methyl- oder Methoxygruppen substituiert sein.

#### b) Andere

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 274615** (47). 2-(3'-Chlor-carbazolyl-9'-methyl)-imidazolin; bewirkt eine stärkere Blutdrucksteigerung und periphere Gefäßverengerung als Adrenalin. Umsetzung von Äthylendiamin mit einem funktionellen Derivat der 3-Chlor-carbazolyl-9-essigsäure.

*E. Merck, Darmstadt:*

**HP 275623** (49). Dimethyl-(β-oxy-äthyl)-(β'-methylmercapto-äthyl)-ammoniumchlorid; Cholinwirkung bei geringer Giftigkeit.

## E. Blutgerinnungshemmende Mittel

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

**HP 277483** (49). Hochaktives blutgerinnungshemmendes Mittel. Durch Sulfurierung von Mucoitinmono- und -disulfonsäure (Nebenprodukte der Heparingewinnung) zu Mucoitintrisulfonsäure (Heparin).

**HP 276554** (49). Natriumsalz einer der im Heparin enthaltenen blutgerinnungshemmenden Verbindungen. Man behandelt Heparin in wässerig-organischer Lösung mit einem Zink- oder Cadmiumsalz und führt das ausgefallene Zn- oder Cd-Salz der betreffenden Verbindung in das Na-Salz über.

## F. Verschiedenes

*Dr. Walter Hohlweg, Wien:*

**HP 276553** (P 48). Bis-(4-oxy-3-methyl-phenyl)-dialkyliden-äthane; peroral östrogen wirksam bei guter Verträglichkeit.

*U. S. Industrial Chemicals, Inc., New York:*

**HP 276719** (P 45). Methionin. Einwirkung von Methylmercaptan und Blausäure auf Acrolein, Umsetzung des erhaltenen β-Oxy-β-methylmercapto-butyronitrils mit Ammoniak und Verseifung des Aminonitrils.

W. HEMMELER

## Addendum

A propos de l'article «Méthode pour calculer le nombre de cycles entrant dans la structure d'une combinaison organique» publié par A. A. PONTET dans Chimia *5*, 39 (1951), Monsieur M. FRÈREJACQUE nous informe qu'il a établi déjà en 1939 (Bull. Soc. Chim. France, 5e série, *6*, 1008) une formule générale permettant de déterminer la condensation $\gamma$ d'un composé organique, la condensation étant la somme du nombre des cycles de la formule (de projection) plane de ce composé et du nombre des doubles liaisons (C=O, C=N, C=C, etc.) Dans le cas habituel d'un corps $C_cH_hO_oN_n$ (corps ne contenant que carbone, hydrogène, oxygène et azote), la formule s'écrit:

$$\gamma = c + 1 - \frac{h}{2} - \frac{n}{2}.$$

On en déduit naturellement le nombre des cycles en retranchant de $\gamma$ le nombre des doubles liaisons. Dans le cas où des triples liaisons seraient présentes dans la molécule examinée, une triple liaison (C≡C, C≡N, etc.) serait comptée pour deux doubles liaisons.

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

CHIMIA

Volumen 6 Fasc. 3 1952 Pag. 53–76

# L'emploi des diagrammes de solubilité*

Par R. FLATT

Université de Lausanne, Laboratoire de chimie minérale et analytique

Lors d'un sondage effectué à Stassfurt en Allemagne centrale dans le but de trouver du sel gemme, on a fait, en 1843, une découverte importante: à une profondeur de 250 m, on a rencontré des gisements de sels de potassium et de magnésium. Ces sels se trouvent au-dessus d'un gisement de sel gemme d'une très grande épaisseur. Ces couches appartiennent à l'époque géologique du permien (faciès «Zechstein»).

A partir de 1856, on a extrait à Stassfurt du sel gemme; ce n'est qu'en 1861 qu'ADOLF FRANK a construit une usine de traitement des minerais potassiques en vue de fabriquer des sels de potassium purs demandés par l'industrie chimique. A la suite de l'intervention énergique de LIEBIG en faveur de l'emploi des sels potassiques pour l'agriculture, on a commencé à fabriquer les engrais potassiques dès 1865.

Les gisements de sel gemme du permien se trouvent non seulement dans le sol de l'Allemagne, mais s'étendent sous la Mer du Nord jusque vers l'Angleterre; l'épaisseur des couches est de 500 à 700 m, par endroits même 1000 m. Etant donné ces quantités énormes, on a dû admettre que les gisements de sels du permien provenaient de l'évaporation de l'eau de mer.

*Tableau I. Minerais principaux des gisements potassiques*

| | |
|---|---|
| Sel gemme | $NaCl$ |
| Sel de GLAUBER | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ |
| Thénardite | $Na_2SO_4$ |
| Sylvine | $KCl$ |
| Bischofite | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ |
| Reichardtite | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| Hexahydrite | $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| Kiesérite | $MgSO_4 \cdot H_2O$ |
| Glaserite | $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ |
| Astrakanite | $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ |
| Lœweite | $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2½\ H_2O$ |
| Vanthoffite | $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$ |
| Carnallite | $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ |
| Kaïnite | $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ |
| Schœnite | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| Léonite | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ |
| Langbeinite | $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ |
| Gypse | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| Anhydrite | $CaSO_4$ |
| Glauberite | $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ |
| Syngénite | $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ |
| Polyhalite | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ |
| Tachhydrite | $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 6H_2O$ |

* Conférence présentée le 10 mars 1950 à l'Association des Chimistes de Genève.

Les gisements potassiques renferment un nombre considérable de minerais distincts (tableau I), en particulier divers sels doubles des ions $Na^+$, $K^+$, $Mg^{++}$, $Cl^-$ et $SO_4^{--}$. VAN'T HOFF s'est proposé d'étudier d'une manière systématique la formation de ces sels en admettant que ceux-ci proviennent de l'évaporation d'eau de mer. Les résultats de ces recherches classiques de VAN 'T HOFF furent publiés en 1912 sous le titre: *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers.*

La question posée par VAN'T HOFF peut se résumer de la façon suivante: «Que se passe-t-il lorsqu'on évapore à sec de l'eau de mer?»

Pour pouvoir y répondre, il était nécessaire d'étudier la formation des divers sels dans des solutions qui contiennent les constituants que nous trouvons dans l'eau de mer. Le problème est très complexe, car nous y rencontrons les ions suivants:

cations: $Na^+$, $K^+$, $Mg^{++}$, $Ca^{++}$

anions: $Cl^-$, $Br^-$, $SO_4^{--}$, $CO_3^{--}$, $BO_3^-$

Avant de nous occuper de ce système à neuf constituants salins, il pourrait être utile de voir d'abord un cas plus simple qui nous servira de modèle: nous choisissons le cas d'une solution aqueuse de chlorure de sodium et de chlorure de potassium.

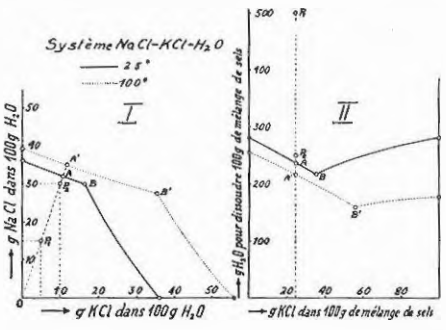



*Fig. 1.* Système NaCl-KCl-$H_2O$ à 25° et 100°

La fig. 1 montre le diagramme de solubilité du système $NaCl + KCl + H_2O$ à 25°. Dans le diagramme I nous voyons les quantités de sels dissous dans 100 g d'eau: l'abscisse indique la quantité de KCl, l'ordonnée la quantité de NaCl; l'une des deux courbes (à gauche) représente les solutions saturées de NaCl, l'autre (à droite) les solutions saturées de KCl. *B* est le point figuratif d'une solution qui est saturée à 25° en NaCl et en KCl; c'est un «*point à deux sels*».

Nous voyons à droite un deuxième type de diagramme pour le même système. On rapporte toutes les valeurs à 100 g de NaCl + KCl; l'abscisse indique les g KCl dans 100 g de mélange des deux sels; l'ordonnée donne la quantité d'eau qui est nécessaire pour dissoudre 100 g de mélange. Nous retenons dès maintenant que, dans les systèmes compliqués, cette façon de représentation est généralement préférable au type de diagramme établi pour une quantité donnée de solvant, comme nous l'avons vu dans le diagramme de gauche.

Supposons qu'on dispose d'une solution qui, à 25°, se compose de 1000 g d'eau, 150 g NaCl et 50 g KCl. Le point figuratif de cette solution est $P_1$. Ses coordonnées sont: à gauche $x=5$, $y=15$; à droite $x=25$, $y=500$.

Cette solution n'est saturée ni en NaCl, ni en KCl.

Nous évaporons la moitié de l'eau. La solution est maintenant représentée par $P_2$; les coordonnées sont: à gauche pour 100 g $H_2O$: 10 g KCl ($x$) et 30 g NaCl ($y$); à droite pour 100 g de sels: 25% KCl ($x$) et 250 g $H_2O$ ($y$).

On voit que les points $O$, $P_1$ et $P_2$ se trouvent dans le diagramme I sur une droite; dans le diagramme II, $P_2$ se trouve sur la verticale par $P_1$ à mi-hauteur.

Par une nouvelle évaporation, le point $P$ s'éloigne d'avantage de $O$, mais toujours dans la même direction, c'est-à-dire sur la même droite. Lorsque $A$ est atteint, la solution sera saturée en NaCl. Ce sel commence à cristalliser. A partir de ce moment, l'évaporation d'eau déplace le point figuratif de la solution de $A$ vers $B$ au fur et à mesure que le NaCl précipite. En $B$ la solution est non seulement saturée en NaCl, mais aussi en KCl. Par une nouvelle évaporation d'eau, il y a cristallisation simultanée de NaCl + KCl.

On peut pousser cette évaporation jusqu'à élémination complète de l'eau. Le récipient renferme maintenant 150 g NaCl + 50 g KCl, mais ces sels sont répartis dans le récipient d'une façon très partienlière.

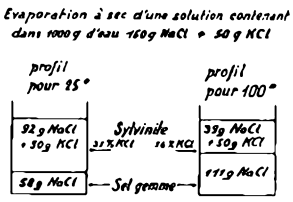



*Fig. 2.* Dépôts salins résultant de l'évaporation isotherme

Admettons que les sels qui cristallisent passent au fond du récipient et y restent sans se mélanger avec les sels qui cristallisent plus tard (fig. 2.) On calcule facilement que, dans notre cas, on trouvera:

une couche inférieure de 58 g NaCl pur (étape $A \rightarrow B$);

une couche supérieure de 50 g KCl + 92 g NaCl, donc un mélange de sels à 35% KCl.

Si l'on avait fait la même expérience à 100°, on trouverait (d'après les coordonnées du point $B'$ pour 100° dans le même diagramme):

une couche inférieure de 111 g NaCl pur;

une couche supérieure de 50 g KCl + 39 g NaCl, soit un mélange à 56% KCl et 44% NaCl.

Cet exemple très simple nous apprend ceci:

La composition de la couche KCl + NaCl ne dépend que de la température (fig. 3); la composition initiale du milieu aqueux est sans influence.

Il est intéressant de savoir qu'il existe des gisements naturels de NaCl + KCl: la sylvinite d'Alsace. Si cette sylvinite avait été formée par l'évaporation d'un lac salé contenant NaCl + KCl, sans perturbations par d'autres sels dissous, on pourrait déduire de la composition de la sylvinite la température de cristallisation de ce minerai. Elle serait

pour le gisement inférieur
(20–25% KCl, 55–67% NaCl), de 6°,
pour le gisement supérieur
(30–35% KCl, 50–55% NaCl), de 30–35°.

Lorsqu'on veut étudier la formation des diverses couches de sels déposées par évaporation d'eau de mer, on opère, en principe, exactement comme nous venons de le faire avec notre système modèle qui contenait, outre le solvant, seulement deux sels, le KCl et le NaCl (système «ternaire»). Il faut donc

1° faire des *déterminations de solubilité*,
2° construire des *diagrammes de solubilité* (par interpolation des valeurs expérimentales),
3° établir des *trajectoires de cristallisation* et en déduire les corps solides qui se déposent pendant les diverses étapes de l'évaporation.

Le principe paraît très simple, l'exécution sera difficile à cause du grand nombre de constituants de l'eau de mer. Voici la composition de l'eau des océans actuels:

*Tableau II. Composition de l'eau de mer*

| 1 m³ contient | | |
|---|---|---|
| Sodium | $Na^+$ | 10,77 kg |
| Potassium | $K^+$ | 0,39 kg |
| Magnésium | $Mg^{++}$ | 1,31 kg |
| Calcium | $Ca^{++}$ | 0,42 kg |
| Chlorure | $Cl^-$ | 19,45 kg |
| Bromure | $Br^-$ | 0,06 kg |
| Sulfate | $SO_4^{--}$ | 2,71 kg |
| Carbonate | $CO_3^{--}$ | 0,07 kg |
| | | 35,18 kg |
| Chlorure de sodium | NaCl | 25,15 kg |
| Chlorure de potassium | KCl | 0,74 kg |
| Chlorure de magnésium | $MgCl_2$ | 5,13 kg |
| Bromure de sodium | NaBr | 0,08 kg |
| Sulfate de sodium | $Na_2SO_4$ | 2,69 kg |
| Sulfate de calcium | $CaSO_4$ | 1,27 kg |
| Carbonate de calcium | $CaCO_3$ | 0,12 kg |
| | | 35,18 kg |

Il y a heureusement possibilité de simplifier considérablement la tâche:

1° On peut négliger la teneur très faible en bromure (le compter comme chlorure).

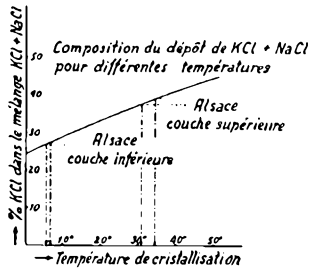



*Fig. 3.* Composition de la sylvinite

2° On peut écarter l'anion $CO_3^{--}$ parce que, lors de l'évaporation de l'eau de mer, le carbonate précipite à l'état de carbonate de calcium déjà dans les premières étapes de l'évaporation.

3° Le peu de calcium qui excède le calcium nécessaire au carbonate pour former le calcaire peut encore être négligé parce qu'il précipite tôt sous forme de sulfate de calcium (gypse ou anhydrite et, en faible proportion, à l'état de polyhalite).

Quand l'évaporation de l'eau de mer est suffisamment avancée pour que les sels de potassium et de magnésium commencent à cristalliser, la solution ne renferme en proportions notables que les constituants suivants:

$$Na^+, K^+, Mg^{++}, Cl^-, SO_4^{--}, H_2O$$

Pour pouvoir étudier la composition des diverses couches dans les gisements potassiques du permien en Allemagne, il est donc nécessaire d'établir le diagramme de solubilité du système quinaire (système quinaire = système à cinq constituants indépendants) composé de trois cations, de deux anions et du solvant eau.

Si l'on veut faire un diagramme selon le type I (quantité de sels dans 100 g d'eau) on doit avoir cinq coordonnées, soit quatre coordonnées pour indiquer la teneur en ions, une coordonnée pour indiquer la température.

En limitant l'étude à une température donnée et constante, on obtient une isotherme avec quatre coordonnées, dont la représentation est irréalisable dans notre espace à trois dimensions.

Nous avons déjà signalé que le diagramme du type II est souvent plus commode que celui du type I. Dans notre cas nous choisissons pour la construction du diagramme une quantité de sels qui fait au total 100 équivalents-g (fig. 4). Nous aurons donc:

$$\text{équiv.-g } Na^+ + \text{équiv.-g } K^+ + \text{équiv.-g } Mg^{++} = 100$$
$$\text{équiv.-g } Cl^- + \text{équiv.-g } SO_4^{--} = 100$$

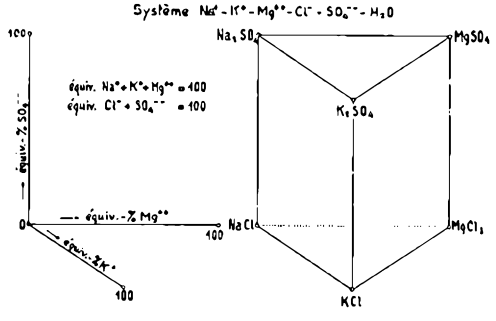



*Fig. 4.* Diagramme prismatique

Pour caractériser la composition d'un mélange de ces cinq ions, il suffit d'indiquer trois valeurs:

$x$ = équiv.-g $K^+$
$y$ = équiv.-g $Mg^{++}$ (équiv.-g $Na^+ = 100 - x - y$)
$z$ = équiv.-g $SO_4^{--}$ (équiv.-g $Cl^- = 100 - z$)

Pour notre diagramme, nous maintenons la température constante (isotherme) et nous renonçons à attribuer une coordonnée à la quantité d'eau nécessaire à dissoudre 100 équiv.-g d'un mélange déterminé de sels.

Le diagramme prend la forme d'un prisme avec un triangle comme base et trois carrés comme côtés. Les sommets du prisme sont les points figuratifs des six sels simples qu'on obtient avec les cinq ions de notre système.

Avant d'étudier en détail ce diagramme, il est peut-être utile d'examiner un cas simplifié d'un système modèle à trois cations et deux anions (fig. 5). Admettons

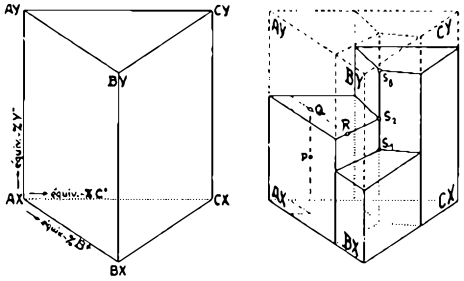



*Fig. 5.* Solides de saturation. (Représentation schématique)

que ce système se compose des trois cations A, B et C et des deux anions X et Y et *qu'il n'existe aucun sel double ou hydraté qui pourrait cristalliser dans une solution de ce système.* Dans ce cas, le diagramme se compose de six blocs distincts («solides de saturation»), dont chacun représente l'ensemble des points figuratifs des solutions saturées en un sel déterminé.

Choisissons quelques exemples de points figuratifs dans ce diagramme. Le point $P$ est situé à l'intérieur du bloc attribué au sel AX, ce qui signifie que, lorsqu'on dissout un mélange de la composition $P$ dans beaucoup d'eau, puis qu'on évapore l'eau jusqu'à apparition de cristaux, il y a, à ce moment, cristallisation du sel AX seul. Le point $P$ représente donc une solution saturée en un seul corps solide (AX).

Si un mélange possède un point figuratif sur la surface qui sépare deux blocs (p. ex. $Q$), l'évaporation de sa solution diluée conduit à la cristallisation simultanée de deux sels, dans notre cas des sels AX et AY.

$R$ est sur la ligne commune de trois blocs. $R$ représente une solution saturée de trois corps solides. Finalement $S_1$ est un point commun à quatre blocs; à $S_1$ correspond une solution saturée des quatre corps solides AX, BX, CX et BY. $S_1$ est un «*point à quatre sels*»; c'est un *point invariant de l'isotherme.*

Nous reprenons notre étude des cinq ions de l'eau de mer à 25°. Ici le prisme n'est pas composé de six blocs, mais de quatorze, car, à 25°, quatorze corps solides

distincts peuvent cristalliser dans ce système. A chacun correspond un domaine de cristallisation, c'est-à-dire un solide de saturation. Il y aura donc un très grand nombre de surfaces à deux sels, de lignes à trois sels et de points invariants à quatre sels.

Etablir le diagramme de solubilité pour toutes les régions du prisme est une tâche pratiquement irréalisable, d'autant plus que cette étude devrait se faire pour plusieurs températures. Il faut limiter le problème.

VAN'T HOFF a montré le chemin à suivre; voici sa proposition:

Dans l'étude des sels océaniques, le chlorure de sodium joue un rôle tout-à-fait particulier. Il est présent en fort excès et, dans chaque étape de cristallisation, il y a du chlorure de sodium qui s'ajoute aux sels de potassium et de magnésium qui se déposent. Pendant toutes les étapes de cristallisation de sels de potassium et de magnésium, la solution est donc saturée en NaCl. Par conséquent, il suffit pour notre étude de connaître les contours du solide de saturation du NaCl. Tout le reste du prisme est sans intérêt pour les recherches qui concernent les gisements potassiques du permien.

Grâce à cette simplification considérable, il a été possible de faire l'étude expérimentale des sels potassiques naturels.

On connaît maintenant suffisamment bien la forme du solide de saturation du chlorure de sodium; sa surface montre douze *faces à deux sels*.

Pour l'étude des phénomènes de cristallisation, il est encore commode de faire une projection de ce solide sur un plan. Le centre de projection est le point figuratif de NaCl, le plan est le triangle $Na_2SO_4$–KCl–$MgCl_2$. La fig. 6 montre ce plan de projection.

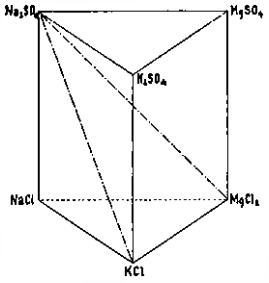



*Fig. 6.* Plan de projection du solide de saturation de NaCl

Il s'agit maintenant d'établir la trajectoire de cristallisation. Nous en établissons le principe à l'aide d'un modèle: le système KCl + $MgCl_2$ + NaCl + $H_2O$ (fig. 7).

Un mélange de sels de la composition $P$ est dissous dans l'eau et évaporé. On distingue les cinq étapes suivantes (dans l'ordre *a, b, c, d, e*):

*e)* 4e couche: NaCl + KCl · $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (carnallite) + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (bischofite)
*d)* 3e couche: NaCl + KCl · $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (carnallite)
*c)* 2e couche: NaCl + KCl (sylvine)
*b)* 1re couche: NaCl (sel gemme)
*a)* évaporation sans cristallisation

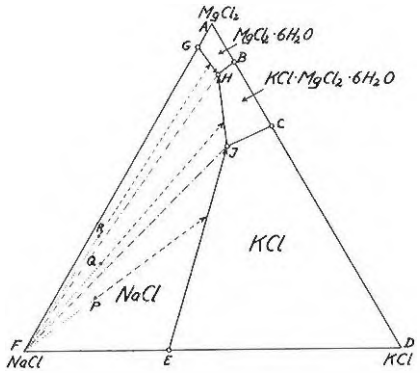



*Fig. 7.* Trajectoires de cristallisation dans le système NaCl–KCl–$MgCl_2$–$H_2O$. Représentation schématique; en réalité les surfaces des sels $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et KCl · $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ sont plus petites

Evaporation de la solution $Q$:
NaCl; NaCl + carnallite; NaCl + carnallite + bischofite.
Evaporation de la solution $R$:
NaCl; NaCl + bischofite; NaCl + bischofite + carnallite.

Dans le système des sels océaniques, la construction de la trajectoire de cristallisation conduit aux conclusions suivantes:

*Tableau III. Evaporation isotherme de l'eau de mer à 25°*

| | Quantité d'eau | Composition du dépôt salin |
|---|---|---|
| 12e étape | | Sel gemme + kiesérite + carnallite + bischofite ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) |
| 11e étape | | Sel gemme + kiesérite + carnallite ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) |
| 10e étape | | Sel gemme + kaïnite + kiesérite ($MgSO_4 \cdot H_2O$) |
| 9e étape | | Sel gemme + kaïnite + hexahydrite ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) |
| 8e étape | | Sel gemme + reichardtite + kaïnite ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) |
| 7e étape | | Sel gemme + reichardtite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) |
| 6e étape | 15 | Sel gemme + astrakanite ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) |
| 5e étape | 45 | Sel gemme + polyhalite ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) |
| 4e étape | 75 | Sel gemme + anhydrite ($CaSO_4$) |
| 3e étape | 82 | Gypse + sel gemme (NaCl) |
| 2e étape | 612 | Gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) |
| 1re étape | 1000 | Evaporation sans cristallisation |

Les diagrammes de solubilité ont été établis pour diverses températures (0°, 25°, 55°, 83°, etc.).

Des expériences de solubilité VAN'T HOFF a déduit le «*thermomètre géologique*». Il est par exemple établi que la léonite $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ ne peut se former qu'entre les températures de 18° (minimum) et 61,5° (maximum).

Avec l'établissement des diagrammes de solubilité, les problèmes de la formation des gisements potassiques

étaient loin d'être résolus. Les divergences entre les profils théoriques et les profils naturels ont conduit à une étude approfondie de la métamorphose des gisements sous l'action de la chaleur aux grandes profondeurs. En effet, il faut admettre qu'il y a eu transformation des sels par un phénomène qu'on appelle la «*fusion incongruente*». A titre d'exemple, rappelons que le sulfate de sodium décahydraté (sel de GLAUBER) fond à 33° en donnant, outre une solution saturée en sulfate de sodium, du sulfate de sodium anhydre à l'état solide. Des transformations du même genre ont eu lieu dans les gisements potassiques.

Les travaux fondamentaux sur les diagrammes de solubilité des sels océaniques présentent non seulement un intérêt scientifique pour l'étude de la formation des gisements potassiques du permien; mais ces recherches constituent en même temps la base scientifique pour l'établissement des divers procédés de fabrication des sels de potassium à partir des minerais des gisements allemands. Elles sont donc d'une importance considérable pour la chimie appliquée.

Nous ne citons que deux exemples:

1° *La préparation du chlorure de potassium à partir de la carnallite.* Lorsqu'on traite la carnallite par de l'eau, on provoque une dissolution incongruente. Au fur et à mesure que les cristaux de carnallite se dissolvent, il y a cristallisation de chlorure de potassium jusqu'au moment où la solution est saturée à la fois en chlorure de potassium et en carnallite. Il s'agit pour l'industrie d'établir à l'aide des diagrammes les proportions des produits à employer ainsi que le monde opératoire à suivre.

2° Un problème particulièrement intéressant est *la double décomposition du chlorure de potassium et de la kiesérite pour l'obtention du sulfate de potassium.* Le procédé se déduit du diagramme carré suivant (fig. 8):

abscisse: équiv.-g $Cl^-$ pour 100 équiv.-g $Cl^- + SO_4^{--}$
ordonnée: équiv.-g $Mg^{++}$ pour 100 équiv.-g $K^+ + Mg^{++}$

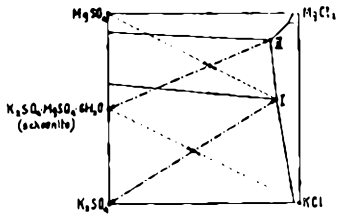



*Fig. 8.* Fabrication du sulfate de potassium à partir de KCl et de $MgSO_4 \cdot H_2O$

Les opérations sont:

*a)* La schœnite $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ et le KCl donnent du $K_2SO_4$ et la solution-mère I.

*b)* La solution-mère I est traitée par du sulfate de magnésium: il y a cristallisation de schœnite qui entre dans l'opération *a)*, tandis que la solution-mère II, qui renferme essentiellement du $MgCl_2$, rentre dans le cycle du traitement de la carnallite.

L'ensemble de tous les travaux concernant le système des sels océaniques présente actuellement une importance qui dépasse de beaucoup le cadre étroit de la formation des minerais potassiques et de leur traitement en vue de l'obtention de sels purs de potassium. Les spécialistes de la chimie du potassium nous ont procuré une documentation extrêmement précieuse sur les équilibres hétérogènes. Ils ont créé une véritable école où tous ceux qui se proposent de travailler dans le domaine des équilibres hétérogènes font leur apprentissage.

Dans le secteur de la chimie appliquée, c'est surtout l'industrie des engrais chimiques qui tire le plus grand profit des travaux classiques sur les sels potassiques. Cela n'est pas surprenant: la plupart des engrais chimiques sont des sels facilement solubles. Il s'agit de faire des doubles décompositions pour séparer les ions fertilisants d'avec les ions non-fertilisants, donc inutiles. Citons quelques-uns des problèmes:

1° Séparation de la sylvinite ($KCl + NaCl$) en KCl et NaCl.

2° Conversion du salpêtre: $KCl + NaNO_3 \rightarrow KNO_3 + NaCl$.

3° Préparation de $KNO_3$ à partir de KCl et $NH_4NO_3$.

Nous avons eu l'occasion d'exécuter quelques travaux dans le domaine des équilibres hétérogènes.

1° Lorsqu'on mélange, en présence d'eau, du chlorure de potassium et du nitrate d'ammonium, il y a transformation de ces sels en nitrate de potassium et chlorure d'ammonium, car ces deux derniers sels constituent la paire stable de ce «*système réciproque de sels*»:

$$KCl + NH_4NO_3 \rightleftarrows KNO_3 + NH_4Cl$$

Il est possible de séparer les deux sels par flotation. Au lieu d'employer le KCl extrait de la sylvinite, on a envisagé d'utiliser pour cette transformation directement la sylvinite. L'étude théorique concerne donc le système quinaire

$$K^+-Na^+-NH_4^+-Cl^--NO_3^--H_2O$$

Nous avons dû résoudre deux problèmes:

*a)* Détermination des coordonnées des points à quatre sels suivants:

I. $KCl + NaCl + NH_4Cl + KNO_3$ (point $S_1$)
II. $NaCl + NH_4Cl + KNO_3 + NaNO_3$ (point $S_2$)

*b)* Détermination de la composition des phases solides en équilibres avec ces deux solutions à quatre sels.

On sait que les sels de potassium et d'ammonium forment des cristaux mixtes. Le KCl qui cristallise au point $S_1$ renferme donc un peu de $NH_4Cl$, le $NH_4Cl$ renferme un peu de KCl. Au point $S_1$, on obtient encore du nitrate de potassium contenant une certaine proportion de $NH_4NO_3$.

La détermination de la composition des solutions à quatre sels n'a pas présenté de difficultés particulières.

Pour obtenir les phases solides en équilibre avec les solutions $S_1$ ou $S_2$, nous avons fait une recristallisation en utilisant deux thermostats et une pompe de circulation contenant du mercure. La fig. 9 montre le dispositif.

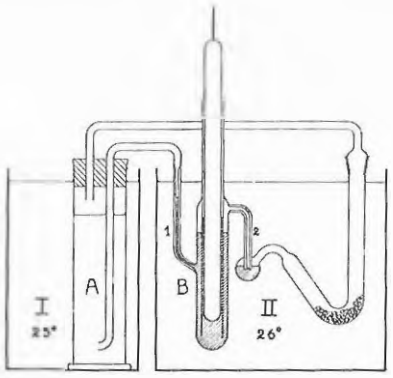



*Fig. 9.* Préparation de cristaux mixtes

Le tube en V de la pompe contient un peu de $KNO_3$ cristallisé. La solution $S$ dans le cylindre $A$ est saturée en NaCl, $NH_4Cl$, $KNO_3$ et $NaNO_3$. Cette solution est aspirée par la pompe; elle entre dans le thermostat II qui est un peu plus chaud que le thermostat I. La solution devient légèrement non-saturée en $KNO_3$; une trace de sel se dissout dans le tube en V. Retournée dans le thermostat I, la solution donne des cristaux mixtes de $KNO_3$ contenant $NH_4NO_3$. Au bout de quelque temps (quelques jours) tout le $KNO_3$ solide a passé du tube en V dans le cylindre $A$; il possède la composition de l'équilibre avec la solution à quatre sels $S$. Le $KNO_3$ est séparé du liquide et analysé.

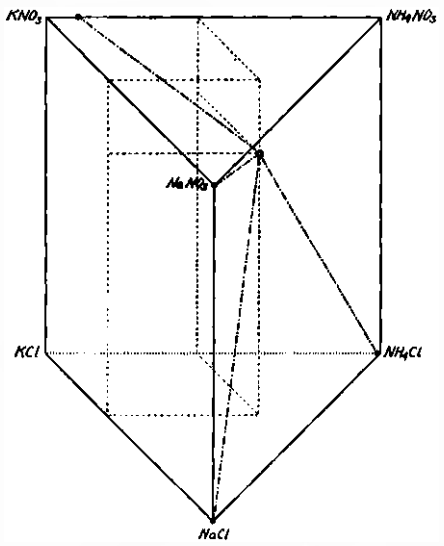



*Fig. 10.* Système $Na^+-K^+-NH_4^+-Cl^--NO_3^--H_2O$. Composition des phases solides au point à quatre sels $NaCl + NH_4Cl + NaNO_3 + KNO_3$

Dans la fig. 10, nous avons indiqué la position du point à quatre sels $S_2$ (saturation en $NaCl + NH_4Cl + KNO_3 + NH_4NO_3$) et la composition des quatres phases solides. On voit que les deux sels de sodium sont purs (pas de cristaux mixtes), le $NH_4Cl$ ne renferme que peu de KCl, par contre, il y a dans le nitrate de potassium une proportion importante de nitrate d'ammonium.

2° Dans cette étude, nous avons obtenu des cristaux mixtes «*binaires*» qui contiennent deux cations et un anion, car les ions $Cl^-$ et $NO_3^-$ ne sont pas échangeables. Si l'on remplace le $NO_3^-$ par le $Br^-$, on obtient des cristaux mixtes «*ternaires*» du type $(K, NH_4)(Cl, Br)$.

Dans la littérature, nous n'avons trouvé aucune étude complète d'un système à deux cations et deux anions dans lequel il y a formation de cristaux mixtes ternaires. Ayant à notre disposition l'appareillage pour une telle recherche, nous nous sommes proposé d'étudier le système $K^+-NH_4^+-Cl^--Br^--H_2O$ en vue d'établir le diagramme des solutions saturées complété par un diagramme donnant pour chaque solution la composition des phases solides en équilibre avec elle[1].

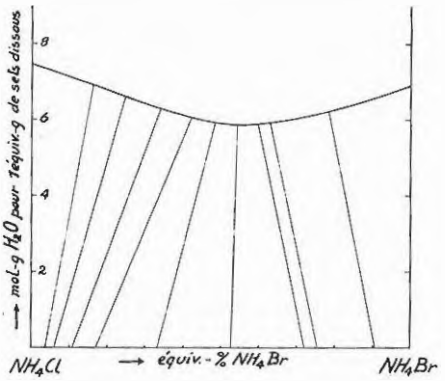



*Fig. 11.* Système $NH_4Cl-NH_4Br-H_2O$ à 25°

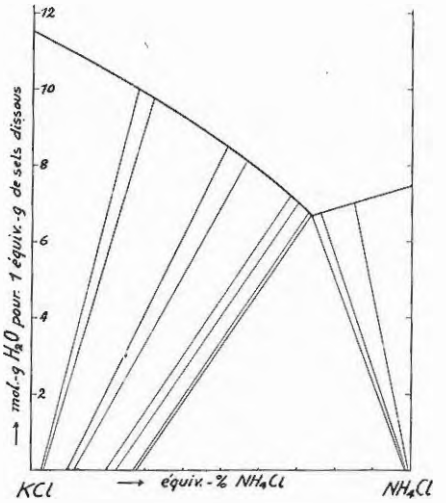



*Fig. 12.* Système $KCl-NH_4Cl-H_2O$ à 25°

Notre système quaternaire est limité par les quatre systèmes ternaires suivants: $KCl-KBr-H_2O$; $NH_4Cl-NH_4Br-H_2O$; $KCl-NH_4Cl-H_2O$; $KBr-NH_4Br-H_2O$.

Les systèmes $KCl-KBr-H_2O$ et $NH_4Cl-NH_4Br-H_2O$ donnent des séries complètes de cristaux mixtes et, par

[1] R. Flatt et G. Burkhardt, Helv. Chim. Acta *27*, 1605 (1944), *27*, 1611 (1944).

conséquent, une seule courbe de saturation sans aucune discontinuité. (La fig. 11 montre le système des deux sels d'ammonium.) Par contre, on rencontre dans le système $KCl$–$NH_4Cl$–$H_2O$ deux types de cristaux mixtes: KCl contenant $NH_4Cl$, et $NH_4Cl$ contenant KCl (fig. 12); entre les deux, il y a une lacune allant de 26,6 mol.-% $NH_4Cl$ à 98,6 mol.-% $NH_4Cl$. La ligne de saturation se compose de deux courbes qui se coupent dans un point à deux sels (74,5 mol.-% $NH_4Cl$; 6,75 mol.-g $H_2O$ pour 1 mol.-g de sels).

Le système $KBr$–$NH_4Br$–$H_2O$ présente les mêmes particularités (lacune des cristaux mixtes de 50,4 à 98,4 mol.-% $NH_4Br$).

Le système quaternaire complet est représenté par un diagramme spatial. La fig. 13 est une photographie d'une

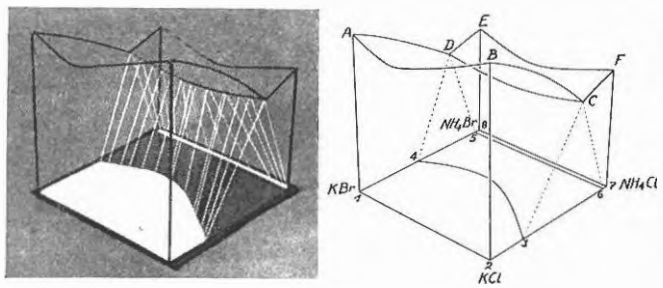



*Fig. 13.* Système $K^+$–$NH_4^+$–$Cl^-$–$Br^-$–$H_2O$ à 25°

*ABCD* = surface de saturation des cristaux du type I
*CDEF* = surface de saturation des cristaux du type II
1–2–3–4 = cristaux mixtes du type I
5–6–7–8 = cristaux mixtes du type II
3–4–5–6 = lacune entre les deux domaines de cristaux mixtes

maquette. On reconnaît les quatre côtés des systèmes ternaires, ainsi que la ligne à deux sels qui coupe le diagramme en deux régions:

*a)* La surface de saturation des cristaux mixtes du type I: sels de potassium contenant des sels d'ammonium (réseau du sel gemme = cube à faces centrées).

*b)* La surface de saturation des cristaux mixtes du type II: sels d'ammonium contenant des sels de potassium (réseau du chlorure de césium = cube centré).

On apperçoit dans le carré de base trois régions distinctes:

*a)* Région des cristaux mixtes du type I (allant jusqu'à 62 mol.-% $NH_4^+$).

*b)* Région des cristaux mixtes du type II (bande étroite correspondant à environ 2 mol.-% K.

*c)* Région correspondant à la lacune entre les cristaux mixtes des types I et II.

Il nous a été possible de déduire de notre étude un diagramme spécial qui nous permet d'établir pour toute solution saturée de ce système la composition de la phase solide correspondante et *vice-versa*[2].

[2] G. Burkhardt, thèse, Berne 1942.

3° Les matières premières qui renferment des éléments fertilisants et qui entrent dans les procédés de fabrication d'engrais chimiques sont essentiellement les suivantes:

| | |
|---|---|
| KCl | extrait de la sylvinite ou de la carnallite, |
| $NH_3$ | par la synthèse à partir de $H_2$ et $N_2$, |
| $HNO_3$ | par oxydation de l'ammoniac, |
| $Ca_3(PO_4)_2$ | sous forme de phosphorite et d'apatite. |

En principe, il serait souhaitable de transformer ces matières de façon à obtenir d'un côté des composés qui ne contiennent que des ions fertilisants (exemples: $KNO_3$, $NH_4NO_3$, phosphates de K et de $NH_4$) et de l'autre côté des sels à cations et anions non-fertilisants (p. ex. $CaCl_2$). L'industrie des engrais cherche effectivement à fabriquer des engrais sans ballast ou support.

L'étude complète concernant l'emploi de ces matières premières serait l'établissement d'un diagramme de solubilité du système

$$H^+–K^+–NH_4^+–Ca^{++}–Cl^-–NO_3^-–PO_4^{---}–H_2O$$

Il y a dans ce système sept constituants indépendants, donc deux constituants de plus que dans le système des sels océaniques avec les constituants $Na^+$, $K^+$, $Mg^{++}$, $Cl^-$, $SO_4^{--}$, $H_2O$, ce système qui a déjà demandé tant de travail malgré les simplifications importantes dont nous avons parlé.

Il est donc vain de vouloir étudier l'ensemble du système des ions fertilisants, système à sept constituants indépendants. Si l'on veut faire œuvre utile dans ce domaine, il faut traiter des problèmes particls, c'est-à-dire des systèmes qui ne renferment qu'une partie des ions énumérés précédemment.

Parmis les engrais azotés, le nitrate d'ammonium et le nitrate de calcium jouent un rôle important. Les deux sont très hygroscopiques, ce qui présente dans la pratique des inconvénients assez considérables. On sait qu'il existe des sels doubles entre ces deux nitrates; en particulier, on trouve dans le commerce un nitrate de calcium et d'ammonium de la formule $5Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 10H_2O$ (nous l'appellerons «*Pentasel*»). Les deux nitrates simples, ainsi que les sels doubles s'obtiennent à partir des deux bases chaux et ammoniac et de l'acide nitrique. C'est pourquoi nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier le système $Ca^{++}$–$NH_4^+$–$H^+$–$NO_3^-$–$H_2O$ et d'en construire le diagramme de solubilité[3].

Ce système quaternaire est limité par trois systèmes ternaires dont nous avons fait l'étude en premier lieu; ce sont les systèmes suivants:

$$Ca^{++}–H^+–NO_3^-–H_2O;$$
$$NH_4^+–H^+–NO_3^-–H_2O;$$
$$Ca^{++}–NH_4^+–NO_3^-–H_2O.$$

Signalons quelques particularités que nous avons rencontrées dans le système nitrate de calcium – acide nitrique – eau. Il existe à 25° quatre nitrates de calcium

[3] R. Flatt et P. Fritz, Helv. Chim. Acta *33*, 2045 (1950), *34*, 232 (1951).

en équilibre avec les solutions du système. La ligne de saturation du nitrate de calcium tétrahydraté présente une allure exceptionnelle. Dans notre diagramme du type II (fig. 14), on voit un «surplomb». On en déduit ceci: lorsqu'on évapore une solution diluée contenant environ 44 équiv.-% $Ca(NO_3)_2$ et 56 équiv.-% $NH_4NO_3$ (point *P*), on obtient la saturation en $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (point *A*). Par évaporation d'eau, le tétrahydrate cristallise; la quantité déposée passe par un maximum, puis le sel se dissout de nouveau. En *B*, le sel est entièrement dissous. La solution devient non-saturée et reste non-saturée jusqu'au point *C*; à partir de ce moment, il y a cristallisation du nitrate de calcium trihydraté; en concentrant d'avantage, on transforme le trihydrate en dihydrate (point III), puis le dihydrate en nitrate anhydre (point II).

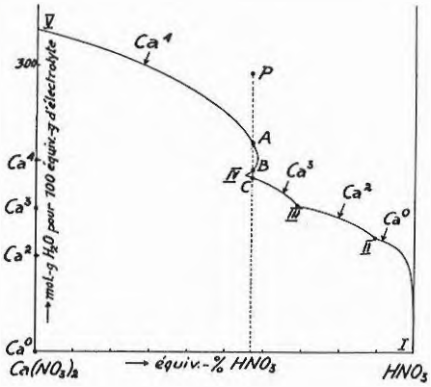



*Fig. 14.* Système $Ca^{++}$–$H^+$–$NO_3^-$–$H_2O$ à 25°
$Ca^0 = Ca(NO_3)_2$ $Ca^3 = Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
$Ca^2 = Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ $Ca^4 = Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

Le diagramme suivant (fig. 16) montre le système quaternaire complet; la fig. 15 est une maquette du diagramme spatial. On y trouve onze régions distinctes dont neuf représentent les solutions saturées des composés solides suivants:

$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Ca(NO_3)_2$; $5Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 10H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3, 3H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3$; $NH_4NO_3$; $NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3$.

Deux régions appartiennent à des solutions non-saturées anhydres (dissolution dans $HNO_3$ 100%).

Relevons la forme particulière de la surface de cristallisation du Pentasel; elle ressemble à une montagne allongée avec une arête presque tranchante et des pentes très raides, surtout du côté des nitrates de calcium. Elle laisse seulement une bande très étroite pour les domaines de cristallisation des nitrates de calcium tri- et dihydratés.

4° A notre diagramme des trois nitrates correspond une étude du système quaternaire $Ca^{++}$–$NH_4^+$–$H^+$–$PO_4^{---}$–$H_2O$ pour 25°[4]. Nous nous sommes spécialement occupés des régions de cristallisation des sels facilement solubles. On voit dans la fig. 17 six surfaces de cristallisation qui appartiennent aux sels suivants:

| | | |
|---|---|---|
| phosphate monocalcique | $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ | ($Ca^I$) |
| phosphate bicalcique | $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ | ($Ca^{II}$) |
| phosphate monoammonique | $NH_4H_2PO_4$ | ($NH_4^I$) |
| phosphate acide d'ammonium | $(NH_4)_3H_9(PO_4)_4$ | ($NH_4^{(III/IX)}$) |
| phosphate acide d'ammonium | $NH_4H_5(PO_4)_2$ | ($NH_4^{(I/V)}$) |
| phosphate double de calcium et d'ammonium | $Ca_9(NH_4)_4H_{32}(PO_4)_{18} \cdot 10H_2O$ | ($D^I$) |

[4] R. Flatt, G. Brunisholz et S. Chapuis-Gottreux, Helv. Chim. Acta *34*, 884 (1951).

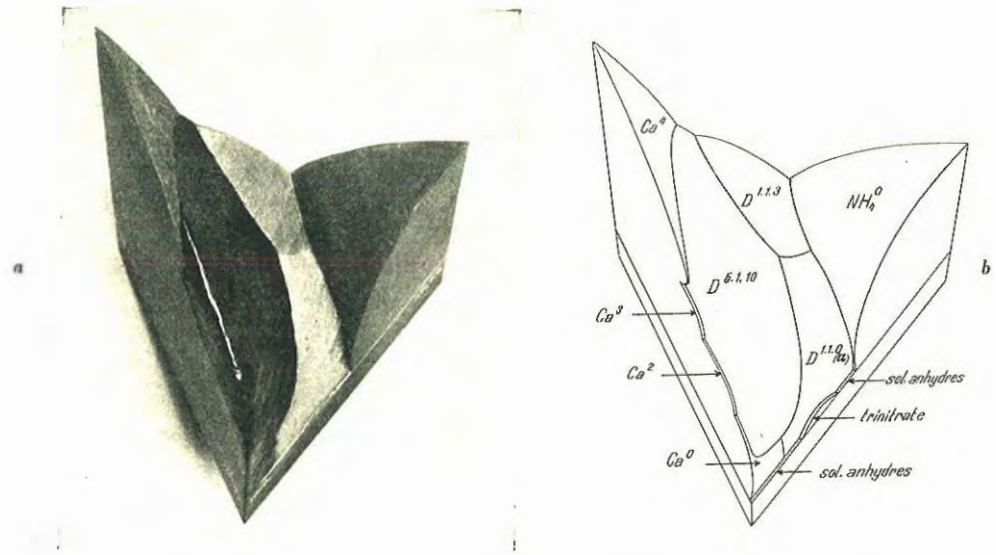



*Fig. 15.* Diagramme spatial du système $Ca^{++}$–$NH_4^+$–$H^+$–$NO_3^-$–$H_2O$ à 25°

Il y a une bande étroite qui longe le bord représentant le système ternaire limite $NH_4^+$–$H^+$–$PO_4^{---}$–$H_2O$ et qui appartient aux solutions non-saturées de cote d'eau zéro (dissolution de phosphate d'ammonium dans l'acide phosphorique anhydre).

5° Nous venons de discuter deux systèmes qui renferment trois cations et un anion. Voici le cas d'un système quaternaire à deux cations et deux anions: le système

$$Ca^{++}–H^+–PO_4^{---}–Cl^-–H_2O$$

Nous avons trouvé qu'il existe un sel double de phosphate monocalcique et de chlorure de calcium; sa formule est $CaH_4(PO_4)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Dans le but de déterminer sa solubilité, nous avons traité par de l'eau ce sel cristallisé; nous avons eu la grande surprise d'obtenir une solution qui contenait beaucoup de $CaCl_2$ et très peu de phosphate de calcium. Comment pouvait-on interpréter ce résultat?

Nous avons conclu que ce sel double donne des solutions à saturation incongruente; en effet, lorsqu'il passe en solution, il donne immédiatement un précipité de phosphate monocalcique.

Le phosphate monocalcique est un composé dont la fabrication industrielle présente un certain intérêt. Il était donc indiqué d'établir sa surface de cristallisation dans notre système quaternaire. La fig. 18 donne une orientation à ce sujet.

Quelle conclusion peut-on tirer de ce diagramme en vue d'une préparation industrielle de phosphate monocalcique? Lorsqu'on traite la phosphorite $Ca_3(PO_4)_2$ par

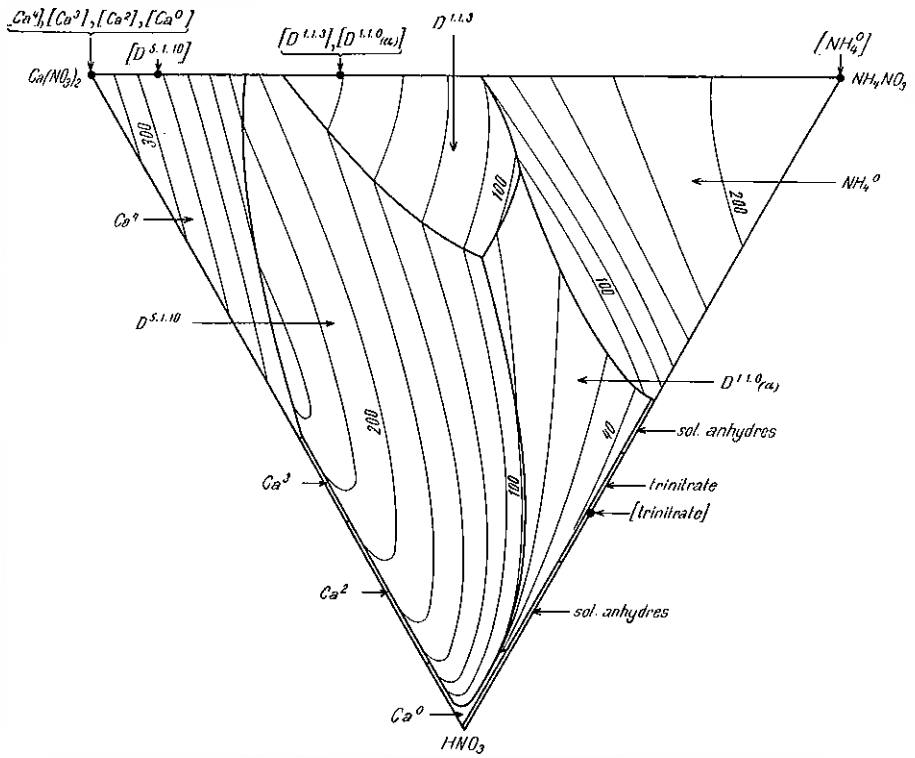



*Fig. 16.* Système $Ca^{++}$–$NH_4^+$–$H^+$–$NO_3^-$–$H_2O$ à 25°. Lignes à deux sels et isohydres

$D^{5.1.10} = 5Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 10H_2O$
$D^{1.1.3} = Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 3H_2O$
$D^{1.1.0}(a) = Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3\ (a)$
$NH_4^0 = NH_4NO_3$
trinitrate $= NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3$

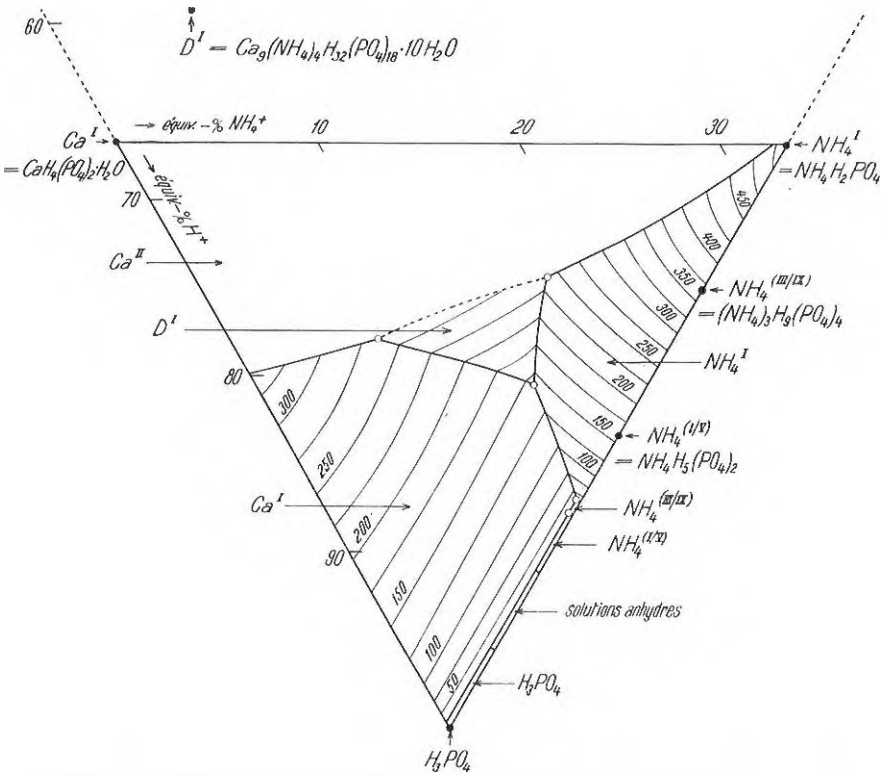



*Fig. 17.* Système $Ca^{++}$–$NH_4^+$–$H^+$–$PO_4^{---}$–$H_2O$ à 25°. Lignes à deux sels et isohydres

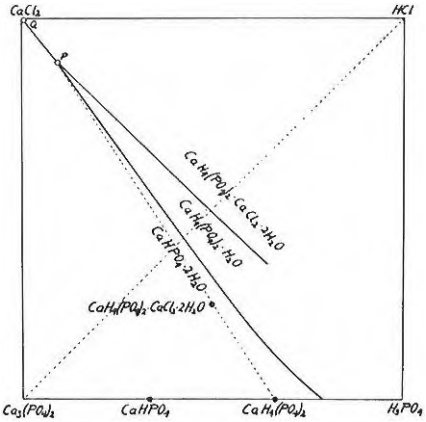



*Fig. 18.* Système $Ca^{++}$–$H^{+}$–$Cl^{-}$–$PO_4^{---}$–$H_2O$ à 25°

de l'acide chlorhydrique, on peut obtenir, si les proportions sont bien choisies, du phosphate monocalcique cristallisé et une solution de $CaCl_2$ ne renfermant que peu de phosphate. Les calculs conduisent à un rendement d'environ 80% du $P_2O_5$ total. Nous avons complété l'étude du système afin d'établir un procédé permettant de récupérer le 20% contenu dans les solutions-mères. Il est en effet possible de construire un cycle en plusieurs étapes qui, à l'aide de l'acide chlorhydrique, permet de transformer le phosphate tricalcique en phosphate monocalcique cristallisé et chlorure de calcium en solution avec un rendement de presque 100%.

Ce procédé a été établi pour des opérations à 25° exclusivement. Il est évident que la possibilité de varier la température peut grandement faciliter la séparation des divers constituants dans les solutions. C'est pourquoi nous avons établi pour ce même système le diagramme à −10° (fig. 19)[5].

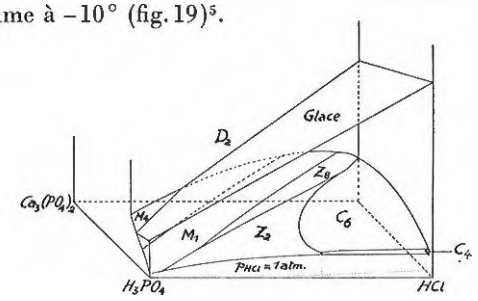



*Fig. 19*

Diagramme spatial du système $Ca^{++}$–$H^{+}$–$Cl^{-}$–$PO_4^{---}$–$H_2O$ à −10°

$M_1 = CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $Z_2 = CaH_4(PO_4)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 2H_2O$
$M_4 = CaH_4(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Z_8 = CaH_4(PO_4)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 8H_2O$
$D_2 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ $C_4 = CaCl_2 \cdot 4H_2O$
$C_6 = CaCl_2 \cdot 6H_2O$

Signalons l'existence de deux sels doubles: $CaH_4(PO_4)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 2H_2O$ et $CaH_4(PO_4)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 8H_2O$ et de deux phosphates monocalciques: le monohydrate et de tétrahydrate. Une particularité des diagrammes à basses températures est l'apparition de la glace comme phase solide. Sa surface de cristallisation apparaît lorsque les solutions sont relativement diluées. Cette surface forme pour ainsi dire le «couvercle» de notre diagramme spatial.

[5] W. Meier, thèse, Berne 1946.

Les déterminations de solubilité et l'établissement des diagrammes sont des recherches chimiques d'un genre un peu spécial.

L'étude d'un système compliqué, par exemple d'un système quaternaire, commence par l'établissement des diagrammes des systèmes limites ayant un constituant de moins que le système complet, donc, dans notre exemple, des trois ou quatre systèmes ternaires.

Prenons un de ces systèmes ternaires. On fait des sondages. On prépare une série de charges, c'est-à-dire des mélanges qui doivent donner dans le thermostat des solutions saturées et des corps de fond. Il est nécessaire d'utiliser des substances pures, dont on connaît suffisamment bien la composition. Ces produits sont pesés (à environ 1% près) afin qu'on puisse indiquer le point figuratif de la charge dans le diagramme qu'on veut établir.

On introduit les mélanges dans des tubes de verre qui, ensuite, sont scellés, puis fixés dans le tambour d'agitation du thermostat (fig. 20). On fait tourner ces

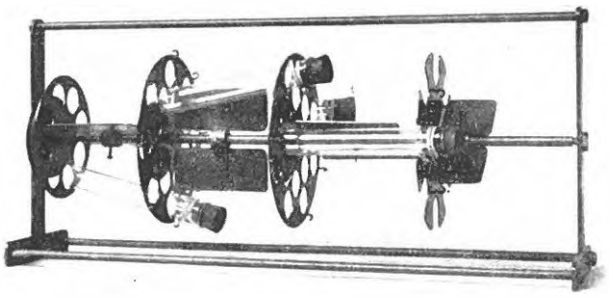


*Fig. 20.* Appareil d'agitation du thermostat

charges dans le thermostat pendant un temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre de saturation. Ensuite on sort le tube du tambour; on laisse décanter le corps de fond, on ouvre le tube et l'on prélève à l'aide d'une pipette à peser une prise du liquide limpide surnageant.

On dose tous les constituants du liquide et on calcule d'après les résultats d'analyse les coordonnées du point figuratif de la solution.

D'autre part, on examine le corps de fond dans le tube de saturation; il faut identifier les phases solides qui s'y trouvent afin qu'on puisse indiquer à quel domaine de saturation appartient la solution saturée qui a été analysée.

L'identification des phases solides du corps de fond est parfois facile; l'examen au microscope peut souvent suffire. Mais il y a aussi des cas où il est très difficile de reconnaître les composés solides qui font partie du corps de fond. Nous reviendrons sur ce problème intéressant.

Une première série d'essais – le sondage – nous donne une orientation sommaire sur le passage des lignes de saturation dans le système limite qu'on étudie. Il s'agit ensuite de choisir un certain nombre de nouvelles charges qui compléteront les résultats du sondage. Lorsqu'on a acquis une certaine routine dans le calcul des

charges, on obtient avec relativement peu d'essais les renseignements nécessaires pour la construction du diagramme du système limite.

Exemple (fig. 21): $L_1$ = solution saturée du sel solide $S_1$,
$L_2$ = solution saturée du sel solide $S_2$.

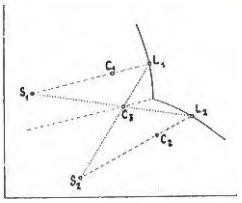



*Fig. 21.* Préparation d'une solution saturée de deux sels

Pour obtenir la solution saturée de $S_1 + S_2$, il y a lieu de choisir pour la charge le mélange $C_3$, point d'intersection des droites $S_1L_2$ et $S_2L_1$; dans ce cas, le point figuratif du corps de fond de l'essai 3 sera situé entre $S_1$ et $S_2$, c'est-à-dire qu'il sera composé des deux corps solides $S_1$ et $S_2$.

Après avoir construit les diagrammes des systèmes limites, on pénètre peu à peu vers l'intérieur du diagramme. Dans les systèmes quaternaires, on veut surtout suivre les lignes à deux sels (solutions saturées de deux corps solides). Si les premières charges n'ont pas donné de solutions saturées des deux sels désirés, on fait des interpolations selon les principes que nous avons appliqués aux systèmes ternaires. La construction qui, précédemment, se faisait dans le plan du dessin, s'opère maintenant dans l'espace tridimensionnel. Cela ne constitue qu'une certaine complication géométrique. Remarquons que, pour les systèmes quinaires, il faut faire des interpolations dans l'espace à quatre dimensions, ce qui est parfaitement possible.

Chaque essai de solubilité constitue un travail assez considérable: préparation de la charge; «période morte» de saturation; analyse de la solution comprenant le dosage très précis de tous les constituants. L'art du chimiste qui travaille dans le domaine des équilibres hétérogènes consiste à bien calculer les charges à partir des données disponibles afin d'obtenir avec un minimum d'essais un maximum de renseignements.

Au sujet de l'analyse des solutions, retenons ceci:

Il est vain de vouloir établir un diagramme de solubilité si l'on ne peut pas ou si l'on ne veut pas analyser les solutions avec la plus grande précision. Le chimiste qui commence un tel travail doit d'abord mettre au point ses méthodes d'analyses. Il faut qu'il s'entraîne patiemment jusqu'à ce qu'il ait la certitude que ses dosages sont corrects.

Par de fausses analyses, on est vite dérouté. Les charges calculées seront fausses, on fait des essais inutiles dont les résultats n'apportent rien d'intéressant; on perd énormément de temps jusqu'à ce qu'on ait retrouvé la bonne voie qui permette de calculer correctement les charges des essais complémentaires.

Le côté le plus intéressant et le plus passionnant est l'identification des phases solides dans les corps de fond. Les méthodes suivantes entrent en ligne de compte:

A. Examen microscopique. La fig. 22 est une microphotographie faite lors des recherches sur les cristaux

*Fig. 22.* Corps de fond composé de deux phases solides

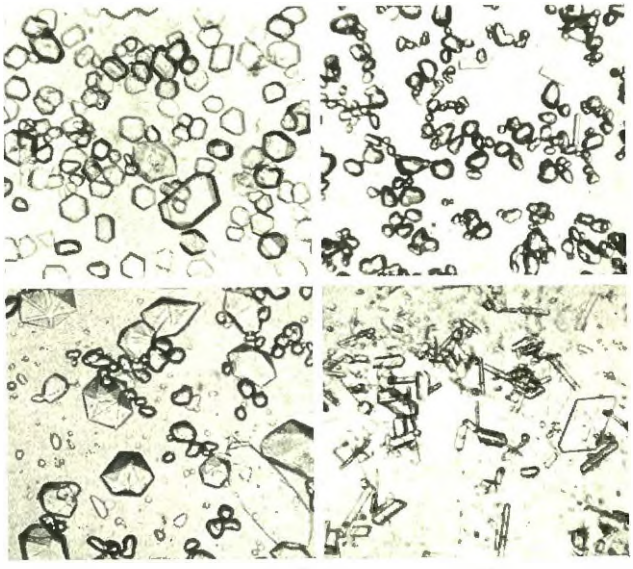
mixtes des halogénures de potassium et d'ammonium. On voit sans aucune difficulté les cristaux cubiques du KCl et les cristaux dentelés du chlorure d'ammonium. On a conclu que le liquide dans lequel ce corps de fond avait été formé, était une «solution à deux sels»; son point figuratif se trouve donc sur la ligne d'intersection des deux surfaces de cristallisation.

Le microscope polarisant est particulièrement utile pour l'examen des corps de fond.

Aux microphotographies de la fig. 23, on reconnaît

*a*
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O = Ca^4$

*b*
cristaux isométriques: $D^{1.1.0}(\alpha)$
cristaux rectangulaires: $D^{1.1.3}$



*c*
cristaux isométriques: $D^{1.1.0}(\alpha)$
bipyramides: $D^{5.1.10}$
plaques: $Ca^I$

*d*
plaques: $Ca^I$
prismes: $NH_4^I$
aiguilles: $D^I$

*Fig. 23*

facilement, par leurs formes caractéristiques, les diverses phases solides contenues dans les corps de fond.

Nous utilisons aussi le microscope stéréoscopique; la vue en relief permet de distinguer bien plus facilement les divers types de cristaux que l'image plate du microscope ordinaire.

Il est possible d'observer au microscope des transformations, qui, lorsqu'elles sont typiques, permettent d'identifier certains sels. Si, par exemple, on traite la carnallite $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ sur le porte-objet avec un peu d'eau, on observe sa dissolution et, en même temps, la formation de cristaux cubiques de chlorure de potassium. Etant donné que la carnallite est anisotrope, le KCl isotrope, cette transformation est bien visible entre nicols croisés, surtout avec la lame de gypse.

B. L'analyse rœntgenographique est également utilisée pour l'identification des phases solides. Dans le domaine de cristallisation du phosphate double de calcium et d'ammonium (sel $D^I$ de la fig. 17) nous avons d'abord obtenu ce sel sous forme de longues aiguilles. Dans certaines préparations, nous avons vu des plaques. Nous avons supposé la présence d'une nouvelle phase solide de composition inconnue. L'analyse aux rayons X nous a donné des spectres identiques pour les aiguilles et les plaques; il fallait donc conclure qu'il s'agissait de la même phase solide. L'analyse chimique a d'ailleurs confirmé ce résultat.

C. Lorsque les méthodes que nous venons de mentionner ne permettent pas de conclure avec certitude à la présence ou à l'absence de certaines phases solides dans le corps de fond, l'analyse chimique devient nécessaire. Cette analyse doit se faire, dans la plupart des cas, avec le corps de fond humide; il serait inadmissible de traiter celui-ci par de l'eau dans l'intention d'enlever la solution-mère adhérente. Par ce traitement, les perturbations suivantes pourraient se produire:

*a)* Dissolution d'une phase solide existant en faible proportion dans le corps de fond.

*b)* Décomposition d'une phase solide par dissolution incongruente et apparition de nouvelles substances solides qui n'existaient pas dans le corps de fond primitif (exemple: carnallite + eau → chlorure de potassium solide + solution).

Comment peut-on tirer des conclusions d'une analyse faite avec un corps de fond mélangé avec une quantité inconnue de solution-mère? On emploie la «*méthode des restes*».

Dans sa forme primitive, la méthode des restes était destinée à la détermination de la formule d'un composé inconnu apparaissant comme unique phase solide dans un essai de saturation. La fig. 24 montre le principe dans un cas très simple (cas d'un système ternaire).

Selon la «*règle des points alignés*» il faut que le point figuratif du corps X pur se trouve sur la prolongation de la droite $L_1H_1$.

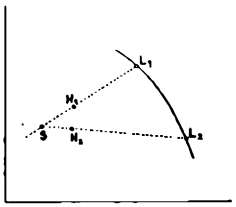


*Fig. 24.* Détermination de la composition d'une phase solide par la méthode des restes

$L_1$ = solution saturée du corps X.
$H_1$ = point figuratif du corps de fond X contenant une certaine quantité de solution-mère $L_1$.

On prépare une deuxième solution saturée du même corps X; on analyse la solution ($L_2$) et le corps de fond humide ($H_2$). Le point figuratif de X se trouve sur la prolongation de la droite qui passe par les points $L_2$ et $H_2$. Le point d'intersection $S$ de ces deux droites est le point figuratif du corps de fond pur (substance X exempte de solution-mère); les coordonnées du point X permettent de calculer sa formule.

Dans nos travaux, nous avons souvent employé cette méthode des restes pour établir les formules des nouvelles substances que nous avons préparées. Citons comme exemple le phosphate acide d'ammonium $(NH_4)_3H_9(PO_4)_4$ (sel $NH_4^{(III/IX)}$ de la fig. 17).

Mais la méthode des restes nous rend encore d'autres services. Lorsqu'on connaît les phases solides qui peuvent apparaître dans une solution, on peut établir avec cette méthode si une solution déterminée est saturée d'une ou de plusieurs phases solides.

La fig. 25 concerne le système $Zr(SO_4)_2$–$H_2SO_4$–$H_2O$.[6] La méthode des restes conduit à deux points d'inter-

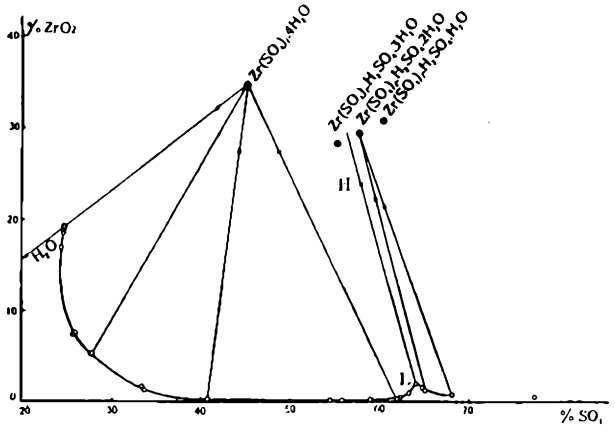



*Fig. 25.* Système $Zr(SO_4)_2$–$H_2SO_4$–$H_2O$ à 25°

section pour les sels suivants: $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ et $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Un seul essai donne une droite $LH$ qui passe entre les deux points figuratifs de ces sels. La solution L de cette droite est le «point à deux sels».

Dans ce cas, il aurait été facile de constater qu'il y a ici saturation de deux phases solides, parce que le diagramme de solubilité montre ici une discontinuité bien

[6] W. Buser, thèse, Berne 1943.

marquée. Mais il y a d'autres cas où les deux lignes de saturation se coupent avec un angle très plat. Il est alors souhaitable de pouvoir prouver à l'aide de la méthode des restes qu'une solution qu'on croit être une solution à deux sels est effectivement saturée des deux phases solides en question.

Il existe de nombreuses variantes de la méthode des restes, qui seraient trop longues à exposer en détails. Nous présentons ici un cas compliqué que nous avons tranché dans le système quinaire $Ca^{++}$–$NH_4^+$–$H^+$–$NO_3^-$–$PO_4^{---}$–$H_2O$ (fig. 26).

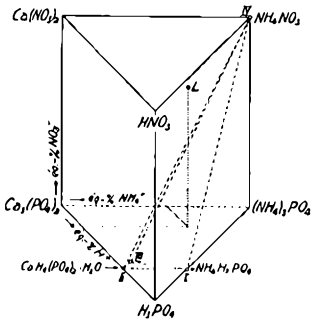



*Fig. 26.* Système $Ca^{++}$–$NH_4^+$–$H^+$–$NO_3^-$–$PO_4^{---}$–$H_2O$. Solution saturée de $Ca^I + NH_4^I + D^I + NH_4^0$

Nous avons obtenu une solution L qui, selon nos prévisions, devait être saturée des quatre phases suivantes:

I. phosphate monoammonique,
II. phosphate monocalcique,
III. sel double (phosphate monocalcique ammonisé),
IV. nitrate d'ammonium.

Pour fixer la composition de cette solution L, nous devons indiquer (pour le diagramme du type II) quatre valeurs:

équiv.-g $H^+$ pour 100 équiv.-g $Ca^{++} + NH_4^+ + H^+ = b$
équiv.-g $NH_4^+$ pour 100 équiv.-g $Ca^{++} + NH_4^+ + H^+ = c$
équiv.-g $NO_3^-$ pour 100 équiv.-g $NO_3^- + PO_4^{---} = d$
mol.-g $H_2O$ pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous $= f$

(Les équiv.-g $Ca^{++}$ [$a$] et $PO_4^{---}$ [$e$] se calculent par différence $a = 100 - b - c$ et $e = 100 - d$.)

Ces quatre valeurs doivent être portées sur quatre axes de coordonnées; il s'agit d'un problème de l'espace à quatre dimensions!

Nous avons analysé le corps de fond humide (H). Les coordonnées sont $b'$, $c'$, $d'$ et $f'$.

Le corps de fond pur (sans solution-mère) a son point figuratif $S$ quelque part sur la droite $LH$ dans l'espace à quatre dimensions; nous cherchons ses coordonnées.

Nous faisons des projections, la première dans la direction de l'axe de l'eau. Le résultat est le diagramme de solubilité prismatique que nous connaissons déjà (voir fig. 26); nous le désignons par «*diagramme A*». La fig. 27 montre ce diagramme en perspective; on reconnaît la droite $p_A$, qui passe par les points figuratifs de la solution et du corps de fond humide (points $L$ et $H$). Sur cette droite se trouvera le point figuratif du corps de fond sec (point $S$); nous ignorons encore sa place exacte.

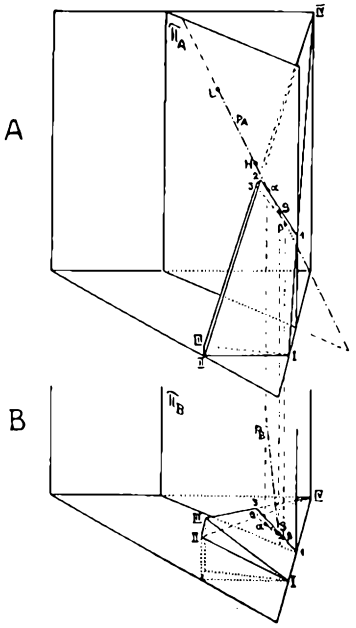



*Fig. 27.* Identification des phases solides dans un système à quatre coordonnées

Si le corps de fond est un mélange des sels solides I, II, III et IV indiqués précédemment, son point figuratif doit se trouver à l'intérieur de la pyramide I–II–III–IV de la figure. Nous établissons par une construction géométrique l'endroit ou la droite $p_A$ pénètre dans cette pyramide (point $\alpha$) et ou elle sort de la pyramide (point $\beta$). Le point $\alpha$ se trouve sur la surface I–II–IV, $\beta$ sur la surface I–III–IV.

Si le point $S$ tombait sur $\alpha$, le corps de fond serait un mélange de I + II + IV, sans III; s'il tombait sur $\beta$, le corps de fond contiendrait seulement I + III + IV et serait exempt de II.

Pour trouver la position exacte du point $S$, il faut retourner au diagramme à quatre dimensions et faire une deuxième projection, cette fois-ci parallèle à l'axe du nitrate. La figure nous donne le diagramme $B$ en perspective. On rencontre de nouveau la droite $LH$ (droite $p_B$ dans la figure) dans ce diagramme tridimensionnel. Le point $S$ doit se trouver sur $p_B$. D'autre part, $S$ doit être situé dans la pyramide I–II–III–IV du diagramme $B$ (hauteur des points = cote d'eau).

Nous établissons dans le diagramme $B$ la cote d'eau du point $\alpha$ situé sur la surface I–II–IV. $\alpha$ possède dans le diagramme $B$ les mêmes coordonnées horizontales $(x, y)$ que dans le diagramme $A$; d'autre part, il se trouve sur la ligne 1–2, ligne d'intersection du plan I–II–IV avec le plan vertical $\pi_B$ passant par la droite $p_B$. La construction montre que, dans notre expérience, $\alpha$ ne se trouve pas sur la droite $p_B$ du diagramme $B$. Nous en tirons la conclusion que le corps de fond pur ($S$) ne peut pas être un mélange ne contenant que les phases

solides I + II + IV. Le point $\beta$ sur la surface I–III–IV ne se trouve pas non plus sur la droite $p_B$ du diagramme *B*. Nous en concluons que le corps de fond ne peut pas être un mélange de I + III + IV.

La droite $\alpha\beta$ coupe la droite $p_B$ au point *S*. Ce point d'intersection est le seul point du diagramme à quatre dimensions qui satisfasse aux exigences suivantes:

1° il est sur la droite $p_A$ du diagramme *A*,
2° il est sur la droite $p_B$ du diagramme *B*,
3° il appartient à la pyramide I–II–III–IV du diagramme *A*,
4° il appartient à la pyramide I–II–III–IV du diagramme *B*.

Dans l'expérience effectuée, nous avons trouvé que le point *S* était à l'intérieur des deux pyramides, ce qui est la preuve que le corps de fond renfermait les quatre phases solides I, II, III et IV. La solution L était donc une «solution à quatre sels». Son point figuratif est un point invariant de notre isotherme à quatre dimensions.

## Chronique Chronik Cronaca

Dr. Max Hartmann, Dr. med. h.c. der Basler Universität und Dr. sc. techn. h.c. der ETH in Zürich, Delegierter des Verwaltungsrates und Leiter der gesamten pharmazeutischen Abteilung der Ciba, starb am 2. Februar in Riehen in seinem 68. Lebensjahr. Sein Name ist mit der Entdeckung zahlreicher hervorragender Heilmittel eng verbunden. Es sei nur an die bekanntesten, das Kreislaufmittel Coramin, die Sulfonamide Cibazol und Elkosin und die Imidazoline Privin und Priscol, erinnert. Den Chemikern außerhalb seiner Firma war er namentlich als Schatzmeister der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft bekannt, die ihn wegen seiner hingebenden Arbeit zum Ehrenmitglied ernannt hatte. Als Schatzmeister wirkte er auch im Vorstand der Stiftung für biologisch-medizinische Stipendien. Ferner war er Vorstandsmitglied der Schweizerischen Akademie der medizinischen Wissenschaften und auch an einer Reihe anderer Institutionen und Stiftungen maßgeblich beteiligt. Die Chimia verdankt ihm nicht zuletzt die großzügigen Zuwendungen seiner Firma. Bei geselligen Zusammenkünften war Dr. Max Hartmann mit seinem trockenen Humor immer ein gesuchter Tischpartner. Er war auch ein großer Kunstkenner. C.S.

Dr. iur. Aurèle Sandoz, Ehrenpräsident des Verwaltungsrates der Sandoz AG., Basel, ist am 5. Februar 68jährig in Valmont-sur-Montreux verstorben.

Prof. Dr. Arthur Stoll, Vizepräsident und Delegierter der Sandoz AG., Basel, Präsident des «Conseil de la Chimie Suisse» und Vizepräsident der «Union Internationale de la Chimie», vollendete am 8. Januar 1952 sein 65. Lebensjahr. Bei dieser Gelegenheit wurde ihm «in Anerkennung seiner nach Umfang und Bedeutung gleich hervorragenden Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der organischen Chemie, insbesondere für seine Untersuchungen über Chlorophyll, die Mutterkornalkaloide, die herzwirksamen Glykoside und zahlreiche weitere pflanzliche Naturstoffe» die Würde eines Ehrendoktors der Technischen Hochschule Darmstadt verliehen. Die Redaktion der Chimia freut sich über die zahlreichen Ehrungen, die Herrn Prof. Stoll in letzter Zeit zuteil geworden sind, und beehrt sich, ihm anläßlich seines Geburtstagsjubiläums die herzlichsten Wünsche für ein weiteres, erfolgreiches Wirken zu entbieten. C.S.

Prof. Dr. H.E. Fierz-David, der im Januar seinen 70. Geburtstag feierte, trat auf Ende des Wintersemesters von seiner Professur für organische Chemie an der ETH zurück.

Prof. Dr. J. Büchi, Direktor des Pharmazeutischen Institutes der ETH in Zürich, wurde in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Arzneimittelsynthese zum korrespondierenden Mitglied der «Académie de Pharmacie» in Paris ernannt.

Dr. Heinrich Bernhard, Basel, gewesenes Mitglied der Direktion der Ciba Aktiengesellschaft und Alt-Präsident des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen, wurde im vergangenen Dezember siebzigjährig.

Dr., Dr. h.c. Max Kunz wurde von der Universität Zürich das vor fünfzig Jahren verliehene Doktordiplom erneuert.

Das *Schweizer Archiv für angewandte Wissenschaft und Technik*, das im Verlag Vogt-Schild AG. in Solothurn erscheint, trägt ab Januar 1952 den Untertitel «Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Werkstoffkunde und der Werkstoffprüfung». Damit soll zum Ausdruck gebracht werden, daß sich der Inhalt fortan auf dieses groß gewachsene Gebiet von Wissenschaft und Technik beschränken und konzentrieren will. Die Zeitschrift steht dem Schweizerischen Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) nahe, welcher das Jubiläum seines 25jährigen Bestehens feiern konnte. Die Schriftleitung wird durch Privatdozent Dr. Hans Stäger, Grütlistraße 50, Zürich, ausgeübt, dem eine Redaktionskommission, bestehend aus Vertretern von Wissenschaft und Technik und einem Vertreter des Verlages, beigegeben ist.

*Internationale Latex-Tagungen in Deutschland*, wie sie in anderen Ländern bereits stattfanden, werden in diesem Frühjahr vom Internationalen Kautschukbüro, Sektion Deutschland, Düsseldorferstraße 14, Frankfurt a.M., in verschiedenen Städten veranstaltet.

## Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

### Neue Mitglieder

Hengelhaupt Erich Dr., Effingerstraße 103, Bern
Hungerbühler Max Dr., dipl. Ing.-Chem., Carmenstraße 20, Neu-Allschwil
Jaeger-Stamm Walter, Chemiker, Notkerstraße 135, St. Gallen
Leu Kurt Dr., Thunstraße 24, Bern
Maurer Bendicht, stud. chem., Schloßwil BE
Schwyzer-Nägeli Robert Dr., P.-D., Grenzacherweg, Riehen BS

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

### Chimia 1947–1951

Nous attirons l'attention des Chimistes sur le fait, qu'il nous reste un certain nombre de collections complètes du Chimia des années 1947–1951. Conditions et prix sont indiquées dans l'annonce, qui se trouve dans le présent numéro.

## Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

### Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 17. Mai 1951

R. DAUDEL (Paris), *Le rôle de l'onde électronique broglienne dans la chimie moderne*

Rétablissant le continu, là où la mécanique des quantas avait introduit la discontinuité, l'onde de LOUIS DE BROGLIE est en chimie l'origine d'une ère nouvelle: celle de la chimie théorique, science qui cherche à interpréter et à prévoir *quantitativement* les propriétés chimiques des molécules.

Grâce à l'avènement de la mécanique ondulatoire l'idée d'atome s'est beaucoup assouplie. On n'envisage plus que les électrons tournent sur des orbites circulaires ou elliptiques autour des noyaux, mais que les trajectoires de ces électrons sont *inconnaissables* et que la seule notion qui subsiste est la densité de la probabilité de rencontre d'un de ces électrons en un point de l'espace qui entoure le noyau.

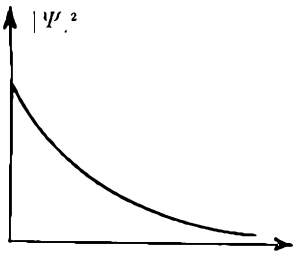



*Fig. 1*

Cette densité est mesurée par le carré du module en ce point $x$, $y$, $z$ de l'onde $\Psi$ ($x$, $y$, $z$, $t$) associée à l'électron. La fig. 1 donne, dans le cas de l'hydrogène, la variation de $|\Psi|^2$ avec la distance au noyau. Elle montre, que, contrairement à la théorie de BOHR, il est des instants où l'électron $K$ vient au voisinage immédiat du noyau.

La découverte en 1937 du phénomène de capture $K$ montrant, par exemple, que certains noyaux de bérylium peuvent absorber spontanément un électron du cortège en se transformant en lithium, montre la réalité de cette notable probabilité de présence des électrons $K$ au voisinage du noyau et démontre l'utilité de la notion d'onde associée aux électrons.

La liaison chimique doit être assouplie de la même façon. Les 2 électrons d'une liaison ordinaire évoluent au voisinage de l'axe de la liaison dans un domaine assez étendu. Dans une molécule comme le benzène de nombreux faits chimiques et physiques conduisent à penser que les 6 électrons, qui correspondraient aux seconds traits des doubles liaisons de la formule classique, évoluent, en fait, dans une sorte de tore entourant les 6 noyaux de carbone (fig. 2). On donne le nom d'électrons $\pi$ à ces électrons mobiles. La mécanique ondulatoire permet le calcul de la contribution de ces électrons à l'énergie de liaison de chaque liaison.

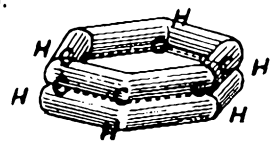



*Fig. 2*

Exprimée en des unités convenables cette énergie définit l'indice de liaison mobile de la liaison. Cet indice égal à 1 pour la liaison CC de l'éthylène, à 0 pour celle de l'éthane, vaut 0,667 dans le cas du benzène.

Il existe une relation entre cet indice de liaison et la longueur de la liaison. La mécanique ondulatoire permet ainsi le calcul à priori des distances interatomiques. Les résultats de ces calculs sont généralement en très bon accord avec ceux de l'expérience.

Ces indices permettent de plus de calculer quantitativement l'affinité résiduelle présentée par chaque atome d'une molécule: *son indice de valence libre*. Dans les cas simples, comme la nitration des corps aromatiques, il existe une relation entre cet indice et les vitesses de réaction: en général plus l'indice de valence libre est grand, plus est grande la vitesse.

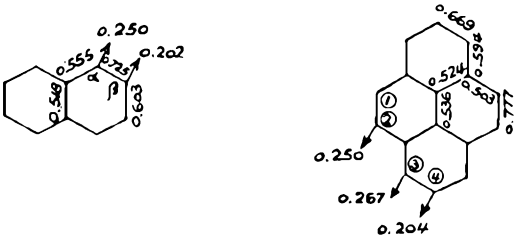



*Fig. 3.* Diagrammes donnant les indices de liaison (le long des liaisons) et les indices de valence libre (à l'extrémité des flèches) du naphtalène et du pyrène

L'examen des deux diagrammes ci-dessous (fig. 3) montre par exemple, que la nitration du naphtalène doit se faire en $\alpha$ et celle du pyrène en (3) en accord avec les faits expérimentaux[1].

Autoréféré

[1] Un grand nombre d'applications de ces méthodes sont décrites dans le livre de P. et R. DAUDEL, *Les apports de la Mécanique Ondulatoire à l'étude de la Molécule*, La Revue d'Optique, Editeur, 1950.

Sitzung vom 31. Mai 1951

C. S. MARVEL (Urbana, Ill.), *Progress in Polymer Chemistry*

The production of synthetic polymers of definite composition increased by about 15 times during the ten-year period 1939 to 1949 and has continued to grow since then at an equal or greater rate. The production in 1949 of synthetic polymers (excluding alkyds) amounted to about 1,000,000,000 kilograms. Of this amount 80% were products of little industrial importance in 1939.

This remarkable industrial expansion reflects the research activity in the polymer field which had preceded it. Polymers before the early nineteen twenties were rarely considered seriously by the organic chemist. They were not understood and strange valence forces were thought to hold them together. The early work of EMIL FISCHER on protein structure, of HARRIES on rubber structure, and of TOLLENS on cellulose structure did much to show that natural polymers were not different chemically from other known organic molecules but were much higher in molecular weight.

When STAUDINGER turned from classical organic chemistry to the study of synthetic polymers in the early nineteen twenties, the veil of mystery was soon cleared away. He showed that synthetic polymers behaved like other organic compounds and gave the expected reactions. He demonstrated there were no unusual valence forces at work in this class of molecules.

CAROTHERS in the early nineteen thirties made further progress in the field of condensation polymers. He stressed the importance of monomer purity if high polymers were to be expected and his stress of this point has played an important dart in the further development of useful polymers. His discovery of the orientation of polymers by the process of cold drawing made possible the production of the first useful syn-

thetic fibers and thus opened up the field of synthetic textile materials, which is growing so very rapidly.

It is significant that the polymerization of methyl methacrylate was noted by FITTIG in 1877, studied by RÖHM in 1901 but did not assume industrial importance until after 1930. SIMON, a Berlin apothecary, reported the polymerization of styrene in 1839 but its importance as a synthetic polymer came about one hundred years later. OSTROMYSLENSKI worked on vinyl chloride polymers in 1906/07 and yet they were of no industrial importance until much later. These facts indicate the need for fundamental research far in advance of the practical development which follows. The curiosity of the early chemists who accidentally discovered polymerizations in their study of other reactions and their desire to satisfy that curiosity can be credited with our present remarkable industrial progress.

Recent developments in flourine-containing polymers, the silicones, ion exchange resins, polyethylene terephthalate, and acrylonitrile polymers and copolymers give promise of even greater expansion of the synthetic polymer field.

During the period of the late war synthetic rubber assumed considerable importance in the synthetic polymer field. Neoprene was produced industrially before that time in limited amounts as a specialty rubber and has held its market in that field. Butyl rubber was developed before the war but during that period its excellence as a rubber for inner tube manufacture became established. Acrylonitrile-butadiene copolymers have developed as important oil-resistant rubbers.

The major development has been the production of the all-purpose GR-S (Government rubber-Styrene type) by the copolymerization of butadiene and styrene. This rubber has become the widely used tire rubber for passenger tires. It still offers hysteresis problems in large truck tires. When the polymerization of butadiene and styrene is carried out at about 5°C. the polymer produced can be converted into a tread stock which gives better road wear than has been previously obtained with other rubbers either natural or synthetic.

These advances in polymer chemistry can clearly be traced back to the application of the methods of organic chemistry to the study of polymeric materials. Autoreport

## Universität Bern

### Chemisches Kolloquium, 17. Mai 1951

PASCALINE DAUDEL (Paris), *La radioactivité au service de la chimie*

La méthode des indicateurs radioactifs qui permet de suivre les éléments au cours des réactions chimiques est d'un très grand intérêt dans de multiples domaines de la chimie. Elle est particulièrement utile pour l'interprétation des mécanismes des réactions. Si par exemple on trait du chlorure de radiosoufre par de l'anhydride sulfurique non radioactif on obtient de l'anhydride sulfureux inactif et du chlorure de thionyle radioactif

$$SO_3 + S^*Cl_2 \rightarrow SO_2 + S^*OCl_2$$

ce qui prouve que le soufre de $SCl_2$ se retrouve dans $SOCl_2$ après réaction et montre que celle-ci consiste sans doute en un transfert d'oxygène entre $SO_3$ et $SCl_2$[1]. Une étude analogue de l'oxydation de l'acide propionique[2] contenant un atome de carbone radioactif dans le carboxyle montre que l'anhydride carbonique qui se forme sous l'influence de l'acide chromique provient entièrement du carboxyle, alors que dans le cas de l'oxydation par le permanganate il provient à la fois du groupement éthyle et du carboxyle.

La méthode peut être également utilisée en vue de détermination quantitative. Elle se prête particulièrement bien à l'étude des réactions d'échange. On a pu en l'utilisant mesurer la hauteur de la barrière de potentiel de la réaction d'échange d'iode entre l'iodure de sodium et l'iodure d'allyle en solution dans l'alcool. La valeur trouvée (17 kilocalories/mol.) souligne la labilité de la liaison Cl de ce dérivé organique[3].

La méthode des indicateurs est à l'origine des méthodes particulièrement élégantes servant à résoudre certains problèmes de biochimie. C'est ainsi qu'en soumettant des bactéries à certaines sulfamides radioactives et en plaçant ces bactéries sur des plaques photographiques on a pu montrer que les sulfamides se fixaient sur certaines d'entre elles (telles que *staphylococcus aureus* et *streptococcus haemolyticus)* alors qu'elles ne se fixent pas sur d'autres *(Escherichia coli)*[4].

Ainsi, bien que, la chimie ait été à l'origine de la radioactivité, cette dernière est maintenant devenu un outil très utile dans la résolution de nombreux problèmes chimiques.

Cette union des deux sciences sur le terrain pratique se trouve renforcée depuis qu'on a levé la barrière qui jusqu'à présent les séparait dans le domaine phénoménologique; jusqu'à présent on croyait, en effet, qu'il était impossible de faire varier les propriétés des noyaux à l'aide de méthodes chimiques, mais récemment on a pu prévoir théoriquement[5], puis montrer expérimentalement[6], que la période de désintégration du Berylium 7 métallique est légèrement différente de celle du Berylium 7 à l'état de fluorure. Autoréféré

[1] R. MUXART, P. DAUDEL et B. BOSCARDIN, J. Chim. Physique *46*, 9/10 (1949).

[2] P. NAHINSKY et S. RUBEN, J. Amer. Chem. Soc. *63*, 2275 (1941).

[3] S. MAY, P. DAUDEL, J. SCHOTTEY, M. SARRAF et A. VODAURE, C. R. Acad. Sci. *232*, 727 (1950).

[4] A. LACASSAGNE, BUU HOI, F. ZAJDELA et DAT XUONG, C. R. Acad. Sci. *231*, 89 (1950).

[5] R. DAUDEL, Rev. Sci. *85*, 162 (1947); E. SEGRE, Physic. Rev. *71*, 274 (1947).

[6] R. BOUCHEZ, R. DAUDEL, P. DAUDEL et R. MUXART, C. R. Acad. Sci. *227*, 525 (1948).

### Chemisches Kolloquium, 31. Mai 1951

C. S. MARVEL (Urbana, Ill.), *Separation of Organic Acids by Chromatography*

In connection with the determination of the structure of polybutadiene, the need for a quantitative method of separating the watersoluble polybasic acids formed by oxidative ozonolysis developed. Application of the principle of partition chromatography, which has been successfully applied to related problems by RAMSEY, PATTERSON, MOORE, ISHERWOOD, and CLAYBORN, gave the answer to the problem.

A moist silicic acid (MALLINCKRODT quality) column was used for the purpose; it was developed with a series of solvents starting with pure chloroform and changing gradually to pure 1-butanol. The column was prepared from 20 g. of silicic acid, 12 ml. of water and 80 ml. of chloroform which were mixed in a slurry and poured into a tube fitted at the bottom with a stopcock to regulate the flow of liquid. An air pressure of 20–60 cm. of mercury was used to pack down the column and force through the chloroform. The resulting column was about 18.5 cm. high and 1.8 cm. in cross section. It held up about 25–30 ml. of the chloroform used in the preparation of the slurry.

A 10 to 80 mg. sample of acid mixture dissolved in chloroform was introduced at the top of the column. If any of the acid mixture was insoluble in chloroform it was dissolved in 0.4 ml. of 1-butanol and added to the column. A slight air pressure was put on the head of the column to force the acid solution into the column. Then the column was developed with the following series of solvents, each of which were saturated with water before use to avoid any dehydration of the column.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 100 % | Chloroform | | | 100 ml. |
| 2. | 95 % | « | – 5 % | butanol (by volume) | 100 ml. |
| 3. | 90 % | « | – 10 % | « | 100 ml. |
| 4. | 85 % | « | – 15 % | « | 100 ml. |
| 5. | 80 % | « | – 20 % | « | 100 ml. |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 6. | 75 % | Chloroform | 25 % | butanol (by volume) | 100 ml. |
| 7. | 70 % | « | 30 % | « | 100 ml. |
| 8. | 60 % | « | 40 % | « | 100 ml. |
| 9. | 50 % | « | 50 % | « | 100 ml. |
| 10. | 30 % | « | 70 % | « | 100 ml. |
| 11. | | | 100 % | « | 100 ml. |

The developing solution was forced through the column by an air pressure of about 60 cm. of mercury so that the liquid effluent was collected at the rate of 2–3 ml. per minute. Each 10 ml. of effluent collected was titrated with standard base. Then the resultats were plotted to give a chromatograph to indicate the separations.

By the use of pure acids each was found to elute at a characteristic peak effluent volume. On a given column with standard eluting solvents this is a characteristic figure useful in identifying an acid. Acids introduced were recovered in amounts of 99.5 to 100.5 % of the amount used. Good separations of most dibasic acid mixtures were achieved. In the case of sebacic and suberic acids, where the peak effluent volumes obtained by the above system were very close, separation was achieved by using a different system of solvents with a less rapid change in polarity. Details can be found in the original publication[1]. Autoreport

[1] C.S. Marvel and R.D. Rands, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2642 (1950).

### Chemische Gesellschaft Zürich
### Basler Chemische Gesellschaft

Sitzungen vom 14. und 15. November 1951

G. H. Visser (Amsterdam), *Die chemische Industrie, ausgehend von Erdöl und Erdgasen*

Die chemische Industrie auf Erdölbasis ist verhältnismäßig jung. Sie hat sich erst seit der Einführung des Krackverfahrens in den letzten fünfundzwanzig Jahren entwickelt, wogegen die chemische Industrie auf Steinkohlenteerbasis auf eine viel ältere Tradition zurückblicken kann. Die Ursache liegt zum großen Teil darin, daß die Zusammensetzung der verschiedenen Erdölfraktionen ungleich komplizierter ist als diejenige der Teerölfraktionen mit entsprechendem Siedeintervall. Hauptproduktion der Erdölindustrie war in früheren Zeiten das Lampenöl für Beleuchtungszwecke, das dann durch Motorbenzin und Schmieröle zurückgedrängt wurde. Obwohl nur etwa 1–2 % der Gesamtproduktion an Erdöl der organisch-chemischen Industrie zugeführt wird, stellen diese für die weiterverarbeitende Industrie eine sehr beachtliche Rohstoffquelle dar, in den Vereinigten Staaten 40 % aller Ausgangsmaterialien. Das beweist die Wichtigkeit dieser neuen Industrie. Für die Aufarbeitung der Krackgasfraktionen sind drei Reaktionstypen besonders wichtig: 1. Hydratisierung, 2. Umsetzung mit Chlor und 3. Oxydation. Ziemlich ausführlich wurde die zurzeit wichtige Aufarbeitung der Propan-Propylenfraktion besprochen, welche zu Isopropylalkohol, Aceton, Diacetonalkohol, Mesityloxyd und Methylisobutylketon führt. Chloraddition führt zu Dichlorpropan. Einwirkung des Chlors bei höherer Temperatur gibt Allylchlorid, als Ausgangsprodukt für synthetisches Glycerin. Auch auf anderen Gebieten haben Allylderivate Verwendung gefunden. Als Beispiel einer Oxydationsreaktion wurde die Acroleinsynthese aus Propylen erwähnt. Äthylen, die Butylene und das Methan dienen als Rohstoffe. So erhält man Äthylalkohol, Dichloräthan, Vinylchlorid und Äthylen, Butylalkohol. Aus Butylen erhält man die Butylalkohole, Methyläthylketon und Butadien, das Ausgangsprodukt für synthetischen Kautschuk, ferner Isobutylen für den gleichen Zweck. Wichtig ist ferner die Erzeugung aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylole, ferner synthetischer Waschmittel vom Typus der Alkylarylsulfonate. Schließlich dient das Paraffin als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Olefinen mit 6 bis 8 C-Atomen, die ihrerseits auf Natriumalkylsulfonate (synthetischen Waschmitteln) und auf sekundäre und primäre Alkohole verarbeitet werden. E. Herzog

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

*Pouvoir rotatoire magnétique (Effet Faraday).* Par R. de Mallemann. – *Effet magnéto-optique de Kerr.* Par F. Suhner. Fascicule 3 des Tables de Constantes et Données numériques – Constantes sélectionnées. 137 pages. Hermann & Cie., Paris 1951. fr.fr. 1500. – Constante de Verdet (ramenée aux conditions normales) et Pouvoir rotatoire magnétique moléculaire des gaz pour la radiation: 578 mμ. Constante de Verdet pour la longueur d'onde et la température expérimentales, pouvoir rotatoire magnétique moléculaire et rotativité moléculaire pour les radiations 578 et 589 mμ et la température de l'expérience des liquides minéraux et organiques. Pouvoir rotatoire magnétique spécifique des solutions électrolytiques, pouvoir rotatoire magnétique moléculaire et rotativité moléculaire de la substance dissoute pour la longueur d'onde et la température de l'expérience. Les composés sont classés par fonction chimique mais grâce à un index par formule brute on peut trouver rapidement une substance déterminée. Une table des rotativités moléculaires permet l'identification d'un corps à partir de la valeur de cette grandeur. La bibliographie, depuis le mémoire de Faraday jusqu'à ceux de Mallemann du premier semestre 1951, comporte 514 références. – L'effet magnéto-optique de Kerr est schématisé en quelques tableaux (illustrés d'un ensemble de courbes) donnant rotation, dispersion et ellipticité des métaux ferro-magnétiques ainsi que la rotation de Pt, Au, Ag, Al et Bi.

*Données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques.* Établi par R.-F. Barrow, A.-D. Caint, A.-R. Downte, R. Herman, E. Huldt, A. McKellar, F. Miescher, B. Rosen et K. Wieland; rédaction générale par B. Rosen. Fascicule 4 des Tables de Constantes et Données numériques – Constantes sélectionnées. 361 pages. Hermann & Cie., Paris 1951. fr.fr. 4800. – Pour chaque molécule (classement par ordre alphabétique des symboles) sont donnés: les méthodes de production des spectres; les systèmes et groupes de bandes avec tableau d'ensemble indiquant les transitions, sources favorables, limites d'observation, sens de dégradation, bandes les plus caractéristiques et tableaux détaillés; les constantes moléculaires de chaque état; les données concernant les phénomènes de perturbation; les courbes d'énergie potentielle; dans certains cas, les données concernant le comportement photochimique; et une bibliographie avec brève indication du contenu des mémoires. La bibliographie de l'ensemble, à peu près complète jusqu'en juillet 1951, comporte 2625 références. Un Atlas des Longueurs d'onde des bandes citées dans ce fascicule 4 est en préparation.

*Structural Chemistry of Inorganic Compounds II.* Von W. Hückel. X + 656 Seiten. Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam, Houston, London und New York 1951. Gebunden 90 s. – Wir verweisen auf die Besprechungen des ersten Bandes (s. Chimia 5, 43, 1951) und der deutschen Ausgabe bei Enke (s. Chimia 3, 174, 1949).

*A Study of Antimetabolites.* Von D. W. Woolley. XII + 269 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, New York, und Chapman & Hall, London 1952. Gebunden $ 5.–. – Im letzten Jahrzehnt hat sich ganz allgemein die Erkenntnis durchgerungen, daß die biologische Wirkung verschiedenartiger lebensnotwendiger

Stoffwechselsubstanzen durch andere Substanzen, welche in ihrer Struktur auf sie abgestimmt sind, gehemmt werden kann. Solche Substanzen bezeichnet der Verfasser als Antimetaboliten. Sie können normal in Lebewesen vorkommen und die normalen Lebensvorgänge regulieren. Einige dieser Substanzen, z. B. die Sulfonamide, haben sich als nützliche Arzneimittel erwiesen. Sie können auch als Hilfsmittel zur Aufklärung der Natur biochemischer Reaktionen, z. B. von Enzymreaktionen, dienen. Der Verfasser, Mitglied des «ROCKEFELLER Institute for Medical Research», der an der Entwicklung dieses Gebietes weitgehenden Einfluß hat, bespricht in elf Kapiteln die Beziehungen zwischen wichtigen Stoffwechselsubstanzen und anderen Substanzen mit verwandter Struktur, einige allgemeine Gesichtspunkte des Phänomens, die Hypothesen über den Wirkungsmechanismus der Antimetaboliten, den Umfang der Wirksamkeit dieser Substanzen, ihr natürliches Vorkommen als Teilnehmer an physiologischen Vorgängen und als Verursacher von Krankheiten, die Selektivität der Antimetabolitenwirkung, die Anwendungen in der Chemotherapie, die anderen Anwendungen in der Pharmakologie, die Anwendungen in der Biochemie, die Abwandlung der Antimetaboliten und schließlich die praktischen Vorschläge für die Synthese und die Ausprobierung dieser Substanzen. Sehr praktisch ist es, daß neben dem Sachverzeichnis noch ein besonderes Verzeichnis der Strukturformeln vorhanden ist. Die Ausstattung ist erstklassig. CH. SCHWEIZER

*The Biochemistry of the Nucleic Acids.* Methuen's Monographs on Biochemical Subjects. Von J. N. DAVIDSON. IX + 163 Seiten. Verlag Methuen & Co., London, und John Wiley & Sons, New York 1950. Gebunden 7 s 6 d. – Monographien in Taschenformat sind sicherlich eine ausgezeichnete Idee. Sie sind nicht nur sehr handlich beim Lesen, sondern können auch überall hin, z. B. in Vortragsveranstaltungen, leicht mitgenommen werden. Die Taschenmonographien des Verlages Methuen wollen kurz über den jeweiligen Stand biochemischer Themen berichten. Sie machen keinen Anspruch auf Vollständigkeit, doch ist ihr Umfang bedeutend größer als die entsprechenden Kapitel, die man normalerweise in einem Lehrbuch über Biochemie findet. Ein Quellenverzeichnis erleichtert jeweils das weitere Studium. Im vorliegenden ersten Bändchen werden die wichtigsten Tatsachen über Nucleinsäuren und Nucleoproteine mitgeteilt. Es werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften und deren Ermittlung, die Nuclease und verwandte Enzyme, Nachweis und Bestimmung, Vorkommen, Stoffwechsel, Biosynthese, sowie die Rolle der Nucleinsäuren in tierischen Zellen und Mikroorganismen besprochen. Das Büchlein ist für Studenten der Biochemie, für Chemiker, die etwas von der biologischen Seite, und für Biologen, die etwas von der chemischen Seite erfahren möchten, geschrieben. CH. SCHWEIZER

*Selective Toxicity.* Methuen's Monographs on Biochemical Subjects. Von A. ALBERT. XII + 228 Seiten. Verlag Methuen & Co., London, und John Wiley & Sons, New York 1951. Gebunden 7 s 6 d. – Das zweite Bändchen der Methuenschen Taschenmonographien behandelt die selektive Toxizität mit besonderer Berücksichtigung der Chemotherapie. Unter selektiv toxischen Substanzen werden solche verstanden, welche nur auf gewisse Zellen wirken, andere dagegen unbeeinflußt lassen, auch wenn die beiden Zellarten in einem Verband zusammen vorkommen. Dementsprechend werden denn auch Chemotherapeutika, Insektizide und Unkrautvertilger behandelt. Es wird nicht in erster Linie besprochen, was diese Substanzen bewirken, sondern hauptsächlich die physikalischen und chemischen Faktoren, welche ihre Wirksamkeit bedingen. Die straffe Zusammenfassung dürfte auch den Forscher und den Studenten höherer Semester auf dem Gebiete der Biochemie, Chemie, Medizin, Tierheilkunden und Agrikultur interessieren. CH. SCHWEIZER

*Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie.* Dritte völlig, neu gestaltete Auflage. In Gemeinschaft mit Dr. S. BALKE, München, Prof. Dr. K. BERNHAUER, Lorsch, Prof. Dr. B. BLASER, Düsseldorf, Dr. D. DELES, Leverkusen, Prof. Dr. A. DIETZEL, Ostheim, Dr. H. HAAS, Mannheim-Waldhof, Dr. K. HAMANN, Krefeld-Uerdingen, Dr. F. KIERMEIER, München, Prof. Dr. W. KLEMM, Kiel, Prof. Dr. F. MARTIN, Müllheim-Ruhr, Dr. W. MOSCHEL, Leverkusen, Dr. H. RAAB, Leverkusen, Dipl.-Ing. E. RÖMER, Darmstadt, Dr. E. THIELER, Langelsheim, Prof. Dr. E. WICKE, Göttingen, Dr. K. WINNACKER, Hürth bei Köln, herausgegeben von Dr. W. FOERST, Frohnhausen-Lahn. 13 Bände zu je etwa 900 Seiten und 1 Registerband. Je Band ca. DM 110.–. Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin. – In völliger Neugestaltung und wesentlich erweitert beginnt die 3. Auflage von «Ullmanns Encyklopädie» zu erscheinen, nachdem die letzte Auflage dieses gut eingeführten Werkes der technischen Chemie vor zwanzig Jahren erschienen war. Die außerordentlich rapide Entwicklung der chemischen Technik erforderte praktisch eine völlige Neubearbeitung des gesamten Werkes. Eine große Ermutigung, an diese Aufgabe heranzutreten, bedeutete es, daß fast alle wichtigen Betriebe der deutschen chemischen Industrie, und mit ihnen solche des Auslandes, zusagten, das Werk nach Kräften zu fördern. Auch die Neuauflage wird den Lexikoncharakter beibehalten, also den Stoff auf Stichworte verteilen und ihn in alphabetischer Reihenfolge anordnen. Eine Ausnahme daran machen die beiden ersten Bände «Chemischer Apparatebau und Verfahrenstechnik» und «Betrieb und Laboratorium». – Der erste Band «Chemischer Apparatebau und Verfahrenstechnik» ist bereits erschienen. Das Hauptgewicht wird auf die chemischen Grundverfahren, die «Unit Operations», d. h. das Apparative, gelegt. Schon mit diesem ersten, vorzüglich redigierten und gediegen ausgestatteten Band wurde ein deutschsprachiges Standardwerk auf dem Gebiet des «Chemical Engineering» geschaffen. H. MOHLER

*Chemische Technologie.* Handbuch in fünf Bänden. Herausgegeben von K. WINNACKER und E. WEINGAERTNER. Band 3: Organische Technologie I. XXIII + 911 Seiten mit 313 Abbildungen und 198 Tabellen. Carl Hanser, Verlag, München 1952. Kartoniert DM 76.–, gebunden DM 79.–. – Der dritte Band der «Chemischen Technologie» enthält den ersten Teil der organischen Technik. Seine beiden ersten Abschnitte behandeln die Verarbeitung der Steinkohle und Braunkohle. Das Kapitel «Erdöl» schildert die Gewinnung und Destillation des Rohöls. Einen großen Raum nimmt die Beschreibung der Krackanlagen ein sowie die neuzeitlichen Verfahren der Polymerisation, der Zyklisierung und Alkylierung. In einem Sonderkapitel werden unter besonderer Berücksichtigung der Schmierölveredelung die modernen Extraktionsmethoden mit Selektivlösungsmitteln behandelt. Es folgt ein ausführliches Kapitel über die Erzeugung von Treibstoffen durch Druckhydrierung. Vier weitere Kapitel sind der Technologie des Holzes gewidmet. In einem besonders eingehenden Abschnitt wird die aliphatische Chemie behandelt. Entsprechend der historischen Entwicklung beginnt die Darstellung mit der Chemie des Acetylens und der davon ausgehenden Großindustrie. Ein besonderer Raum ist hier der Chemie der Olefine und Erdölkohlenwasserstoffe gewidmet. Das Kapitel «Künstliche Fasern» umfaßt zunächst die klassischen Methoden der Kunstfaserherstellung. Die verfahrenstechnischen Fortschritte, insbesondere auf dem Gebiete der kontinuierlichen Fabrikation und der Spinntechnik, werden eingehend beschrieben. Der dritte Band schließt mit einer eingehenden Darstellung der FISCHER-TROPSCH-Synthese.

*Grundriß der technischen Chemie.* Von C. KRÖGER. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen. – Das Gesamtgebiet der chemischen Technologie ist in dem Grundriß wie folgt aufgeteilt worden: Teil I: Verfahrenstechnik, Teil II: Technische anorganische Chemie, Teil III: Technische Elektrochemie und Metallurgie, Teil IV: Technische Brennstoffchemie, Teil V: Technische Pflanzen- und Tierstoffchemie, Teil VI: Technische Cellulose- und Kunststoffchemie, Teil VII: Technische orga-

nische Synthesen. Das Werk weicht von der sonst üblichen Stoffanordnung ab, indem die chemische Technologie nicht als eine Summe von Einzelerscheinungen behandelt wird, sondern der physikalische und chemische Reaktionstyp als Ordnungsgrundlage gewählt wurde. Teil I war sofort vergriffen. Die vorliegenden Teile II und III umfassen nur 181 bzw. 167 Seiten, was eine sehr konzentrierte Darstellung bedingte.

*Taschenbuch der Stadtentwässerung.* Von K. Imhoff. 14. Auflage. 327 Seiten. Verlag von R. Oldenbourg, München 1951. Gebunden DM 11.–. – Die Neuauflage dieses bestens eingeführten Taschenbuches wurde einheitlich durchgearbeitet und auf den neuesten Stand gebracht. Neue Abschnitte handeln von Normen, Belüftung, Nitratverfahren, Schlammbeseitigung und vom Abwasserlastplan. Völlig umgearbeitet wurden die Abschnitte über das Belebungsverfahren und über Industrieabwasser.

*Principles of Weed Control.* By G. H. Ahlgren, G. C. Klingman und D. E. Wolf. VII + 368 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1951. Gebunden $ 5.50.

*Einführung in das Kunststoffgebiet.* Von W. Schaefer. XV + 550 Seiten. Verlag Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1951. Gebunden DM 28.50. – Das Buch ist entstanden aus Literaturangaben, die der Verfasser für seinen eigenen Bedarf vorwiegend aus deutschen Zeitschriften über Chemie, Physik, Natur, Einsatz und Untersuchung von Kunststoffen zusammengetragen hat. Auf das Studium ausländischer Originalarbeiten scheint im allgemeinen verzichtet worden zu sein. Die Kunststoffe des Handels werden nach ihrem Ausgangsprodukt geordnet besprochen. Die Beibehaltung dieser Einteilung dürfte in Zukunft Schwierigkeiten bereiten, wird doch beispielsweise das bei den Acetylenderivaten eingereihte Polyvinylchlorid neuerdings auch aus Äthylen gewonnen.

Ch. Schweizer

*Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren.* 2. Auflage. Von K. Götze. XII + 739 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1951. Gebunden DM 78.– – Gemäß den Beschlüssen der «Industrievereinigung Chemische Fasern» wird in diesem Buche die neue Bezeichnung «Chemiefasern» statt «Kunstfasern» verwendet, ebenso wie der Ausdruck «Kunstseide» durch «Reyon» ersetzt wurde. Ferner werden die Begriffe «Reyon» und «Zellwolle» auseinandergehalten, wie dies heute bei allen Cellulosekunstfasern geschieht. Mit «Reyon» werden aus mehreren Einzelfäden bestehende Garne bezeichnet, die theoretisch in endloser Länge gesponnen werden können. Ihrer Länge sind nur durch die Aufnahmefähigkeit der Aufwickelorgane Grenzen gesetzt. Die «Zellwolle» dagegen ist ein aus Einzelfasern bestehendes, kurzfaseriges Material. An jeder Spinnstelle können viele hundert Einzelfäden gesponnen werden, worauf man ganze Faserbündel zu einem dicken Faserband oder Faserkabel zusammenfaßt. Das Kabel wird dann noch auf die erforderliche Stapellänge geschnitten. Das erste Kapitel des Buches befaßt sich mit Geschichte und Wirtschaft dieser beiden Viscoseformen. Ausgehend vom Holz über Zellstoff zur Spinnerei und Nachbehandlung wird sodann in einundzwanzig Kapiteln der derzeitige Stand von Wissenschaft und Technik des Viscoseverfahrens behandelt. Den Schluß bilden ein Kapitel über die Eigenschaften und ein solches über die Untersuchung der Chemiefasern. Die Ausstattung des Buches ist sehr gediegen.

Ch. Schweizer

*Handbuch der analytischen Chemie.* Herausgegeben von W. Fresenius und G. Jander. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951. – Das bewährte Handbuch erfährt durch zwei neu erschienene Bände seine Fortsetzung.

II. Teil, Band VIII b $\beta$: *Platinmetalle.* XIV + 251 Seiten + 9 Abbildungen. Geheftet DM 45.–. – Der von G. Bauer bearbeitete Band behandelt die qualitativen Nachweisverfahren der Elemente der achten Nebengruppe: Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium und Osmium. In den ersten vier Kapiteln sind interessante Angaben über Geschichtliches, Vorkommen, Gewinnung nebst statistischen Daten aus Produktion und Verbrauch enthalten. Mit besonderer Gründlichkeit wird das analytische Verhalten der sechs Platinmetalle behandelt. Die qualitativen Analysengänge und Aufschlußverfahren werden einer kritischen Betrachtung unterworfen, und ein systematischer Gang der qualitativen Analyse gibt eine Wegleitung für die Untersuchung platinmetallhaltiger Substanzen. Eine wertvolle Ergänzung stellen die Analysenbeispiele sowie ein Kapitel über extreme Sonderfälle dar. In einem Anhang von K. Ruthardt (4 Seiten) werden die spektrochemischen Analysenmethoden beschrieben. Ein Verzeichnis der zum Nachweis geeigneten Linien ist ebenfalls beigefügt.

III. Teil, Band V a $\gamma$: *Elemente der 5. Hauptgruppe. Arsen, Antimon und Wismut.* XVI + 711 Seiten + 45 Abbildungen. Geheftet DM 108.–. – Dieser Band bringt die quantitativen Bestimmungs- und Trennungsmethoden der drei Elemente. Der Abschnitt über das Arsen (387 Seiten) wurde von Edith Karl-Kroupa bearbeitet. Die Abschnitte über das Antimon (131 Seiten) und das Wismut (192 Seiten) stammen aus der Feder von R. Klement. In getrennten Kapiteln werden die chemischen und physikalisch-chemischen Bestimmungsmethoden sowie die Trennungsverfahren ausführlich dargelegt. Beim Arsen nehmen die Arsenwasserstoffmethoden ein besonderes Kapitel in Anspruch. Am Anfang eines jeden der drei Abschnitte sind die Bestimmungsmöglichkeiten aufgeführt. Die Eignung der wichtigsten Verfahren und das Auflösen des Untersuchungsmaterials wird für jedes Element zusammenfassend kurz besprochen.

Durch die beiden Bände erfährt das Handbuch der analytischen Chemie eine sehr erwünschte Bereicherung. Der Analytiker findet hier eine sorgfältige Literaturzusammenstellung über die brauchbaren Verfahren und Methoden sowie kritische Bemerkungen zu ungeeigneten Arbeitsvorschriften. Es ist sehr verdienstvoll, daß Herausgeber und Verlag an der Vervollständigung dieses wertvollen Nachschlagewerkes arbeiten, das nicht nur speziell dem Analytiker, sondern jedem praktisch tätigen Chemiker nützliche Dienste leistet.

W. Buser

*Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.* 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut, Hauptredaktor H. E. Pietsch. Verlag Chemie GmbH., Weinheim. – Es liegen drei neue Lieferungen vor (vgl. Besprechung in Chimia *5*, 161, 1951).

*Sauerstoff*, System Nr. 3, 2. Lieferung: Vorkommen und Technologie. IV + 218 Seiten. Geheftet DM 65.–. – Die einzelnen Kapitel sind betitelt: Geschichtliches, Vorkommen von Sauerstoff und Ozon, Vorkommen von Wasser, Technische Darstellung von Sauerstoff und Ozon, Wasseraufbereitung, Technische Darstellung von Wasserstoffperoxyd, Physiologische Schädigung.

*Titan*, System Nr. 41. XXII + 481 Seiten + 100 Figuren. Geheftet DM 113.–. – Der Band ist in folgende Abschnitte gegliedert: Geschichtliches, Vorkommen, Das Element, Legierungen des Titans, Verbindungen des Titans.

*Platin*, System Nr. 68, Teil A, 6. Lieferung: Die Legierungen der Platinmetalle Osmium, Iridium, Platin. XXII + 136 Seiten. Geheftet DM 36.–. – Mit dieser Lieferung ist der Teil A, Platin, abgeschlossen. Ein Gesamtverzeichnis für diesen Teil ist beigeheftet.

Die Literatur ist bei allen drei Lieferungen bis Ende 1949 berücksichtigt.

W. Buser

*Neuere maßanalytische Methoden.* Von Erna Brennecke, K. Fajans, N. H. Furman, R. Lang und H. Stamm. 3. Auflage. XX + 347 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1951. Geheftet DM 46.–, gebunden DM 49.–. – Die dritte Auflage dieses Werkes, das als XXXIII. Band der von W. Böttger (Hannover) herausgegebenen Sammlung «Die chemische Analyse» erscheint, wurde nach dem Tode Prof. Böttgers (Oktober 1949) von seiner langjährigen Mitarbeiterin, Dr. E. Brennecke (Tübingen), einheitlich bearbeitet. Prof. Böttger beabsichtigte, «durch kritische Bearbeitung der Literatur

über bestimmte Probleme, die für den Analytiker von besonderer Bedeutung sind, unter Berücksichtigung allgemeiner Erkenntnisse, durch Zusammenstellung von Daten, die dem Analytiker als Grundlage für die Wahl der Arbeitsbedingungen dienen können, und durch die Herausgabe von Monographien über neue Arbeitsmethoden, soweit deren Leistungen keinen Zweifeln mehr unterliegen», wissenschaftliche Erkenntnisse in der analytischen Chemie allen für anlytische Aufgaben Interessierten leichter zugänglich zu machen. Den elf Kapiteln ist ein ausführliches Literaturverzeichnis beigefügt.

*Statistical Methods for Chemists.* By W. J. Youden. X + 126 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1951. Gebunden $ 3.00. – Das Buch ist für den experimentierenden Forscher geschrieben, mit dem Zweck, ihm die Methoden der Statistik für die Interpretation seiner Resultate zugänglich zu machen.

*Papierchromatographie.* Von F. Cramer. 81 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1952. Kartoniert DM 9.80. – Die Schrift gibt einen vorzüglichen Überblick über die Grundlagen, die Arbeitsmethoden und den Anwendungsbereich der Papierchromatographie. Nach einer reich illustrierten Darstellung der Arbeitstechnik folgt die Beschreibung der Zerlegung verschiedener Stoffgruppen. Die bewährten Entwicklungsmittel und die Methoden zur Sichtbarmachung der getrennten Stoffe sind angegeben. Die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten (die $R_F$-Werte) vieler Verbindungen mit den am häufigsten verwendeten Lösungsmitteln sind in Tabellen übersichtlich zusammengestellt. Ein reichhaltiges Literaturverzeichnis ermöglicht die weitzerstreute Originalliteratur leicht aufzufinden. Die Elektrophorese auf Filterpapier ist kurz beschrieben. Die Schrift ist jedem zu empfehlen, der sich schnell über die Anwendungsmöglichkeit der Papierchromatographie orientieren und Trennungen versuchen will. P. v. Tavel

*Logarithmische Rechentafeln.* Von Küster-Thiel-Fischbeck. 61.–64. Auflage. 308 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1951. Kartoniert DM 14.80. – Wie schon die 56. bis 60. Auflage wurde auch die vorliegende Auflage von Prof. K. Fischbeck herausgegeben. Das Ziel der Rechentafeln ist bekanntlich, für die im chemischen Laboratorium häufig vorkommenden Rechnungen die nötigen Unterlagen in kürzester Form «anwendungsbereit» zusammenzustellen und die einzelnen Rechenmethoden so zu erläutern, daß unnötige Überlegungen erspart bleiben. Die Atomgewichte wurden auf den Stand von 1951 gebracht. Eine große Zahl von analytischen Faktoren wurde entsprechend korrigiert. Von den Neuerungen seien erwähnt: Eine Tafel, welche die Bezifferung der organischen Ringsysteme angibt, und eine Karte zum Ablesen der Wasserstoffionenkonzentrationen für gegebene $p$H-Werte und umgekehrt.

*Kieselgur.* Von F. Kainer. 2. Auflage. XII + 283 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1951. Geheftet DM 32.–, gebunden DM 35.–. – Diese gut ausgestattete Monographie gibt auf knappem Raum eine zusammenfassende Darstellung der Gewinnung, Aufbereitung und vor allem der Anwendung von Kieselgur als Rohstoff, Füllstoff, Hilfsstoff, Speicher, Träger, Katalysatorträger und Katalysator. Daran schließt sich noch ein Abschnitt über Untersuchung und Bewertung von Kieselgur. Den Abschluß bilden ein Patent-, ein Namens- und ein Sachverzeichnis. Es ist verwunderlich, wie vielseitig die Verwendungsmöglichkeiten für Kieselgur sind. Ch. Schweizer

*Chemie und Patentrecht.* Von E. Müller. Dritte, neubearbeitete Auflage. 172 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1951. Ganzleinen DM 13.80. – Die neu erschienene dritte Auflage entspricht in Aufbau und Inhalt weitgehend der zweiten Auflage von 1938. Das Buch beschränkt sich auf die Behandlung der Verhältnisse, wie sie gemäß Gesetz und Praxis in Deutschland, d. h. zurzeit in der Bundesrepublik, vorliegen. Die verschiedenen Schwierigkeiten und Besonderheiten, die sich bei der Anwendung allgemeiner patentrechtlicher Prinzipien auf dem Gebiete der Chemie ergeben, sind unter Hinweis auf sehr viele Entscheidungen ausführlich behandelt. Der Abschnitt über die schwierige Frage, ob im Falle neuer chemischer Stoffe das Herstellungsverfahren, ob deren Verwendung, oder ob beides geschützt werden kann, ist unter Berücksichtigung neuer Entscheidungen und Diskussionsbeiträge wesentlich erweitert worden. Leider ist der sehr bedeutende deutsche Patentrechtler Isay, der als Nichtarier dem Dritten Reich nicht genehm war, auch in dieser neuen Auflage mit keinem Wort erwähnt, trotzdem seine Theorie des Zusammenhangs der technischen Kausalreihe (die zum technischen Erfolg führt) mit der gesellschaftlichen Kausalreihe, die erst zum gewerblichen Erfolg führt, gerade hier zur grundsätzlichen Abklärung der Frage hätte beitragen können. Der Hauptwert des vorliegenden Buches liegt wohl in der ausführlichen Zitierung und Gegenüberstellung der verschiedenen Lehrmeinungen; als Lehrbuch für den Anfänger ist es weniger geeignet. W. Kambli

*Surplus Exportables en Produits Chimiques.* Edité par l'Organisation Européenne de Coopération Economique (O.E.C.E.). 173 pages. Dépositaire pour la Suisse: Librairie Payot, Genève 1951. Broché fr.s. 7.80. – En 1949, l'Organisation Européenne de Coopération Economique, estimant que la diffusion de renseignements sur les produits chimiques disponibles pour l'exportation, pourrait favoriser le développement des échanges intra-européens et permettre aux pays participants de réaliser les économies en dollars qu'ils ont en vue, décida que seraient publiés périodiquement des memoranda fournissant, avec le plus de détails possible, des indications sur les surplus actuellement disponibles pour l'exportation et sur les surplus virtuels de produits chimiques. Le présent mémorandum indique la situation au 1er juillet 1951. Ch. Schweizer

*German Books on Chemical and Cognate Subjects 1939–1950.* 2. Auflage. 102 Seiten. – Dieses Verzeichnis kann von der Buchhandlung Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41–45, Neal Street, London W.C. 2, gratis bezogen werden.

*Zeitschriftenverzeichnis für Technik und Architektur, Mathematik, Physik und Chemie. Bestand der ETH-Bibliothek am 1. November 1951.* Von O. Frank. 68 Seiten. Bibliothek der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich 1951. Geheftet Fr. 9.–. – Das im Frühjahr 1951 zum erstenmal für einen weiteren Kreis herausgegebene Zeitschriftenverzeichnis (Chimia *5*, 288, 1951) war in wenigen Wochen vergriffen. In die vorliegende Neuausgabe sind der Nachtrag vom 1. August und die Neueingänge bis zum 1. November 1951 eingearbeitet. Es wird wieder hervorgehoben, daß die ansehnlichen Zeitschriftenbestände der rund sechzig Instituts- und Lehrstuhlbibliotheken nicht berücksichtigt sind. Ch. Schweizer

## Extraits Referate Relazioni

(Dr. Ch. Schweizer zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

### Allgemeine anorganische Industrien
### Industries inorganiques générales

661.83 . . . *Lithium und seine Verbindungen.* R. N. Hader et al., Ind. Eng. Chem. *43*, 2636–46 (1951). – Der durchschnittliche Gehalt der Erdkruste an Lithium wurde auf etwa 0,007 % geschätzt. Von den etwa 20 bekannten lithiumhaltigen Mineralien kommen nur Spodumen, Lepidolit, Amblygonit und Petalit in Mengen vor, die technisch interessant sind. Das Lithium des Erzes wird über Sulfat in Carbonat übergeführt. Dieses ist das wichtigste der Lithiumprodukte und findet als solches in

der Keramikindustrie weitgehende Verwendung, indem es, schon in geringen Mengen zugesetzt, einen bei niedrigen Temperaturen schmelzenden Porzellanemail ergibt. Lithiumcarbonat ist aber außerdem das Ausgangsmaterial für alle anderen Lithiumprodukte, zu denen das metallische Lithium, Lithiumhydroxyd, Halogenverbindungen, Hydride, Amide usw. gehören. Metallisches Lithium findet in geringen Mengen Verwendung in Kupfer-, Blei-, Zink, Aluminium- und Magnesiumlegierungen. Es dient auch zur Entfernung von in Nichteisenmetallschmelzen gelösten Oxyden und Gasen unter Bildung einer obenaufschwimmenden Schlacke. Lithiumhydroxyd ist ein Bestandteil des Elektrolyten alkalischer Batterien und hat kürzlich Verwendung zur Herstellung von als Schmiermitteln verwendetem Lithiumstearat gefunden, welche über einen außergewöhnlich großen Temperaturbereich wirksam bleiben. Lithiumchlorid und Lithiumbromid dienen in der Luftkonditionierung. Lithiumchlorid ist auch Ausgangsmaterial für die elektrolytische Gewinnung von metallischem Lithium. Lithiumfluorid und Lithiumchlorid werden in Schweißstabüberzügen und in Flußmitteln verwendet. Lithiumhydrid fand während des Krieges Verwendung zur Erzeugung von Wasserstoff für Notsignalballone. Lithiumamid ist ein wichtiges Zwischenprodukt in der Herstellung von Antihistaminen und anderen Pharmazeutika. C.S.

### Metallurgie / Métallurgie

669.29 . . . *Korrosionsbeständigkeit von Zirkon.* R.J. Brumbaugh, Ind. Eng. Chem. *43*, 2878–80 (1951). – Während bis vor kurzem Zirkonmetall noch 2–3 % Hafnium enthielt, wird jetzt in technischen Mengen ein Metall erzeugt, das weniger als 0,1 % von dieser Verunreinigung enthält. Dadurch wird die Korrosionsbeständigkeit des Zirkons noch weiter erhöht, ebenso wie durch Herabsetzung des Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffgehaltes. Im höchsten Grade reines Zirkon erwies sich als ganz besonders widerstandsfähig gegen rauchende Salpetersäure. C.S.

669.3 . . . *Elektrolytische Raffination von Kupfer aus ammoniakalischen Cuprosalzlösungen.* F.A. Schimmel, Ind. Eng. Chem. *43*, 2943–8 (1951). – Wenn man bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers an Stelle des üblichen schwefelsauren Elektrolyten eine ammoniakalische Cuprosalzlösung verwendet, kann mit einer gegebenen Strommenge zweimal soviel Kupfer raffiniert werden. C.S.

669.0 . . . *Warm-Preß-Schweißen.* F.S. Gaudner. Welding J. *30*, 995–1003 (1951). – Das Warm-Preß-Schweißverfahren eignet sich für Verbindungsarbeiten an verschiedenen Metallen durch bloßes Zusammenpressen des Werkstoffes unter hohem Druck zwischen beheizten Werkzeugen, z. B. bei 500 °C. Es können auch flüssigkeitsdichte Nähte hergestellt werden. Das Verfahren wird empfohlen zur Herstellung von Behältern und Dosen aus Leichtmetallblech. Schweißverbindungen von Mehrfachblechlagen sowie auch an Stangen und Rohren sind möglich. A. Koller

### Allgemeine organische Industrien / Industries organiques générales

661.7 . . . *Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasser.* H. Kölbel und Fr. Engelhardt, Angew. Chem. *64*, 54–8 (1952). – Kohlenoxyd und Wasser lassen sich an Katalysatoren der 8. Gruppe des periodischen Systems (besonders Eisen, aber auch Kobalt und Nickel) sowohl bei Normaldruck als auch bei Überdruck und Temperaturen zwischen 210–260 °C in einer Stufe mit einem Umsatz von über 90 % zu Paraffinkohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen umsetzen. Wesentlich für den Erfolg dieser Synthesen ist die Erkenntnis, daß das Verhältnis von Wasser zu Kohlenoxyd an ganz bestimmte, verhältnismäßig enge Grenzen gebunden ist. Für die Bildung von Kohlenwasserstoffen fordert die Reaktionsgleichung:

$$H_2O + 3CO \rightarrow (-CH_2-) + 2CO_2$$

ein Verhältnis von 1 Teil Wasser auf 3 Teile Kohlenoxyd. Für die Bildung von Alkohol, z. B. von Äthylalkohol, sind nach der Gleichung:

$$3H_2O + 6CO \rightarrow C_2H_5OH + 4CO_2$$

auf 1,5 Teile Wasser 3 Teile Kohlenoxyd notwendig. Für die Bildung von Cetylalkohol:

$$11H_2O + 30CO \rightarrow CH_3(CH_2)_{14}OH + 20CO_2$$

nähert sich das Verhältnis mit 1,1 : 3 wieder weitgehend dem für Kohlenwasserstoffbildung günstigsten Wert. Auch die Katalysatoren arbeiten nur dann störungsfrei, wenn das durch die Bruttogleichungen gegebene Wasser-Kohlenoxyd-Verhältnis annähernd eingehalten wird. Ein wesentlicher Überschuß an Kohlenoxyd führt im allgemeinen zur Kohlenstoffabscheidung und damit zur Lähmung des Kontaktes; zu großer Wasserüberschuß bewirkt eine oxydative Kontaktzerstörung. Auf die technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkte dieser Synthesen wird nicht eingegangen. Übertriebene und zum Teil falsche Darstellungen sensationshungriger Journalisten werden energisch abgelehnt. C.S.

661.73 . . . *Katalytische Oxydation mit Luft von höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Phtalsäureanhydrid.* C.R. Kinney und I. Pincus, Ind. Eng. Chem. *43*, 2880–4 (1951). – Phtalsäureanhydrid wird in steigendem Maße zur Herstellung von Alkydharzen, esterartigen Weichmachungsmitteln, Farbstoffzwischenprodukten, insektenabhaltenden Mitteln, Arzneimitteln und verschiedenen anderen organischen Chemikalien, wie Tetrachlorphtalsäureanhydrid, Phtalid und Phtalonitril, benötigt. Die ursprüngliche Gewinnung des Phtalsäureanhydrids durch katalytische Oxydation von Naphtalin mit Luft konnte den Bedarf wegen ungenügenden Anfalls dieses Kohlenteerproduktes nicht decken. Man hat deshalb kürzlich auch mit der Phtalsäureanhydridherstellung durch Oxydation des Erdölproduktes o-Xylol begonnen. Es lassen sich aber auch höhere aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Anthracen und Phenanthren, durch katalytische Oxydation mit Luft in Phtalsäureanhydrid überführen. Diese haben den Vorteil, daß für sie gegenwärtig keine große Nachfrage für andere Zwecke besteht. Aber auch die rohen «Anthracensalze», bestehend hauptsächlich aus Anthracen, Phenanthren und Carbazol, können verwendet werden. Trotzdem die Ausbeuten nicht so hoch sind wie mit reinem Naphtalin, kann auch mit diesen Rohmaterialien ein Phtalsäureanhydrid von befriedigender Qualität erhalten werden. C.S.

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

615.2 . . . *Klinische Ergebnisse der Aluminiumtherapie bei Verbrennungen.* H.K. Fuchs und W. Lutzeyer. Ärztl. Wschr. *6*, 447–9 (1951); Ref. Chem. Zbl. *122/II*, 3204–5 (1951). – An der chirurgischen Klinik der Universität Würzburg wurden 50 Patienten mit Verbrennungen mit Al-Puder behandelt. Die Mortalität betrug nur 6 % gegenüber 33 % bei Tannin-, 25 % bei Sulfonamid-NaCl-Verbänden, 13 % bei Lebertransalbenverbänden und 13 % bei Alkoholtrockenverbänden. Die pathologischen Urinbefunde sind bei Tannin am stärksten, bei den anderen Behandlungsmethoden sind sie etwa gleich. Es wird darauf hingewiesen, daß neben der lokalen Al-Therapie gleichzeitig eine Allgemeintherapie, die den Schock zu beseitigen hat, durchgeführt werden muß. Die Wirkung der Al-Decke auf der verbrannten Hautfläche wird besprochen: zugleich wird darauf hingewiesen, daß ein Al-Pulver-Sulfonamid-Pudergemisch u. U. noch günstigere Heilaussichten bietet. A. Koller

615.31 . . . *Die Aminosäuren, eine neue Errungenschaft der Diätetik.* M. von der Mühll, Schweiz. Apoth. Ztg. *90*, 49–56 (1952). – Die essentiellen Aminosäuren sind nicht nur für eine vollkommene Ernährung unentbehrlich, sondern sind auch in der modernen Medizin entscheidend für den Erfolg einer Therapie. Während bisher nur die injizierbaren Präparate sich halten konnten, ist es in letzter Zeit gelungen, Eiweißhydrolysate herzustellen, die geschmacklich angenehm genug sind, um in

die ärztliche Praxis Eingang finden zu können. Von entscheidender Wichtigkeit ist das Gleichgewicht zwischen den Aminosäuren und die Notwendigkeit, die unentbehrlichen Aminosäuren gleichzeitig zu verabreichen. Die Hauptindikation für die Behandlung mit Aminosäuren ist die Hypoproteinämie, die sich bei zahlreichen Krankheiten, z. B. der Leber und bei mehreren Anämieformen, findet. In der Chirurgie werden die Aminosäuren zur Verhinderung des Operationsschocks, zur Verbesserung der Wundheilung und zum Ausgleich nach Blutverlusten verwendet. Auch das Ulcus stellt eine Hauptindikation dar; zahlreiche Kliniken behandeln bereits das Magengeschwür und die Colitis ulcerosa mit Eiweißhydrolysaten. Auch bei Nekrosen, bei Abmagerung und Appetitlosigkeit stehen die Aminosäuren an erster Stelle. In der Kinderheilkunde werden sie bei Frühgeburten, Pankreasfibrose, Cocliakie und Durchfallkrankheiten angewandt. Die Anwendung von Eiweißhydrolysaten bei Tuberkulose, Krebs, in der Hormon- und Sportmedizin ist noch nicht spruchreif. Ebenso muß die Rolle einiger Aminosäuren (z. B. der Glutaminsäure) für die Psychiatrie noch weiter studiert werden, bevor ein gesichertes Urteil möglich ist. C.S.

615.32 ... *Erfahrungen mit Calpatyl in der Therapie der Lungentuberkulose.* E. ATTINGER, Schweiz. med. Wschr. *81*, 1133–6 (1951). – Das Calciumsalz der p-Aminobenzoesäure (PAB) p-$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, bekanntlich ein Bestandteil des Vitamin-B-Komplexes, soll in Verbindung mit Hesperidin ein gut verträgliches Kombinationspräparat («Calpatyl» Wild) ergeben, das in der Behandlung der Lungentuberkulose gute Dienste leistet, namentlich zusammen mit Streptomycin. C.S.

615.32 ... *Neue Verwendungen für Chlorophyll.* Manufact. Chemist *22*, 305 (1951). – Neuerdings wird die Verwendung von Chlorophyll als desodorierendes Mittel (z. B. als Atemreiniger, Luftverbesserer usw.), als Zusatz zu Wund- und Brandsalben (zur Erhöhung der Heilgeschwindigkeit) und zur Behandlung von Magen- und Zwölffingerdarmgeschwüren vorgeschlagen. Seine Verwendung für kosmetische Zwecke wird noch studiert. C.S.

615.37 ... *Über pharmakodynamische Wirkungen des Streptomycins und deren Bedeutung für therapeutische Fragen der Pädiatrie.* J. STRÖDER, Schweiz. med. Wschr. *82*, 58–61 (1952). – Sowohl beim Penicillin als auch beim Streptomycin müssen neben den antibiotischen Eigenschaften auch die pharmakologischen berücksichtigt werden. Beim Streptomycin bedingen die beiden Guanidingruppen $\left(-NH-C\langle^{NH_2}_{NH}\right)$ im Streptidinanteil nicht nur den bakteriostatischen Effekt, sondern auch eine pharmakodynamische Darmwirkung, die in Hemmung von Tonus und Peristaltik sowie antagonistischer Beeinflussung einer Biogenamin- bzw. Coligiftwirkung besteht. Die beiden erwähnten Gruppen sind auch für die bei Ratten beobachtete Toxizität verantwortlich. Im Rattenversuch konnte auch eine resorptionsverzögernde Wirkung auf Pyramidon beobachtet werden. Im Tierexperiment steigern kleine Streptomycindosen den Leberglykogengehalt, womit auch eine Stoffwechselwirkung des Antibiotikums bekanntgeworden ist. Es bestehen Resistenzunterschiede zwischen Bakterienstämmen einer Keimart. Es ist daher notwendig, vor Beginn einer Therapie den isolierten Krankheitserreger auf seine individuelle Empfindlichkeit dem zur Behandlung in Aussicht genommenen Streptomycinpräparat gegenüber zu prüfen. C.S.

615.77 ... *Beziehungen von Nitroalkanderivativen zu DDT.* H. B. HASS et al., Ind. Eng. Chem. *43*, 2875–8 (1951). – Unter den Nitroalkanderivaten wurden einige gefunden, welche als Insektenvertilgungsmittel wirksamer sind als DDT. Zwei von ihnen, das 1,1-bis-p-chlorophenyl-2-nitropropan

$$\left[Cl\langle\bigcirc\rangle\right]_2 CH \cdot CH_2 \cdot CH_2NO_2$$

und das entsprechende Butanderivat, sind gegen Blattläuse und andere Pflanzenschädlinge ungefähr fünfmal wirksamer als DDT. Sie kommen als Gemisch unter dem Namen *Dilan* in den Handel. Die Giftigkeit für Warmblüter ist nur etwa halb so groß wie die von DDT, so daß das Verhältnis von Wirksamkeit zu Giftigkeit etwa zehnmal so günstig ist wie bei DDT. C.S.

## Kautschuk und Kunststoffe
## Caoutchouc et autres matières plastiques

676.2 ... *Schutzüberzüge für Papier.* D. W. DAVIS et al., Kunststoffe *41*, 283 (1951); Ref. Textil-Rdsch. *7*, 45 (1952). – Schutzüberzüge sollen Papier unempfindlich machen gegen Feuchtigkeit, Fett usw., undurchlässig gegen Gase sein, sowie den verpackten Inhalt gegen den Angriff von Insekten, Bakterien usw. schützen. Es werden hierfür gebraucht: Nitrolacke mit Wachsen, Harzen und Weichmachungsmitteln sowie Äthylcellulose und Polyäthylen (die beiden zuletzt genannten durch Heißwalzen aufgetragen), Polyvinyle in erheblicher Menge (besonders als wässerige Dispersion), ferner Polyacrylate (wo Transparenz gefordert wird) sowie alkydmodifizierte Aminoharze und neuerdings auch Polyesterharze.

678 + 679.5 ... *Kunststoffe für Verpackungszwecke.* R. A. BARKHUFF jr., Kunststoffe *41*, 283 (1951); nach Textil-Rdsch. *7*, 46 (1952). – Im Jahre 1950 wurden 23% der Kunststoffproduktion von der Verpackungsindustrie aufgenommen. Weitaus an der Spitze stand Cellophan. Dann folgten in abnehmenden Mengen Alkydharze, Aminoplaste, Styrolderivate, Polyäthylen, Celluloseester, Phenoplaste, Vinylharze und Chlorkautschuk. C.S.

678 + 679.5 ... *Anforderungen an Verpackungsfolien.* A. L. BAYES und A. E. GUIDOTTI, Kunststoffe *41*, 283 (1951); nach Textil-Rdsch. *7*, 46 (1952). – An Kunststoff-Filme oder -Folien zum Verpacken von Lebensmitteln wird die Anforderung gestellt, daß sie neben zweckdienlichem Aussehen und mechanischen Eigenschaften frei sind von gesundheitsschädlichen Bestandteilen. Je nach Verwendungszweck sollen sie für Wasser bzw. Wasserdampf oder Gase durchlässig sein oder nicht. Sauerstoffdurchlässigkeit spielt eine besonders wichtige Rolle; sie ist meistens unerwünscht, in einigen Fällen aber notwendig. Von Einzelfilmen zeigen solche aus Polyvinylidenchlorid die niedrigste Sauerstoffdurchlässigkeit, während Mehrschichtenmaterial auch aus andern Kunststoffen zufriedenstellende niedrige Werte ergibt. C.S.

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

664.5 ... *Papain in der Küche.* W. H. S., Ind. Eng. Chem. *43*, Nr. 12, A 11 (1951). – Ein Gemisch von stabilisiertem, proteolytisch wirksamem Papain mit Gewürzen wird zum Zartmachen von Fleisch, namentlich solchem geringerer Qualität, empfohlen. Das pulverförmige Gemisch soll erst kurze Zeit vor dem Kochen über das Fleisch gestreut werden, um eine bis zur Verflüssigung gehende Proteolyse zu verhindern. C.S.

675. ... *Sämisch- und Glacégerbung mit «Immergan».* E. IMMENDÖRFER, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Öst. *5*, 105–7 (1951). – Ein völlig neuartiges Gerbeverfahren, das sowohl die Sämisch- wie auch die Glacégerbung vollwertig zu ersetzen vermag und diesen Verfahren in mancher Hinsicht überlegen ist, stellt die Sulfochloridgerbung dar. Sie beruht auf einer Kondensation der Hautblöße mit organischen Sulfochloriden, welche aus einem Gemisch sulfochlorierter Paraffinketten von etwa 15 Kohlenstoffatomen («Immergan») bestehen. Dieses Produkt wird aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor bei Ultraviolettbestrahlung großtechnisch gewonnen. (Durch Verseifen mit Natronlauge ergeben sie die als Waschmittel bekannten «Mersolate».) Die Kondensation der Haut mit Halogenkörpern ist aber auch mit anderen organischen Verbindungen mit beweglichen Halogenatomen möglich, so wie Dichlorbuten oder Chlorketone, in denen das Halogen durch benachbarte Doppelbindungen beweglich gemacht ist. C.S.

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten Dezember 1951 und Januar 1952 folgende Exportwerte zu verzeichnen:

| Warengruppe | Dezember 1951 | Januar 1952 |
|---|---|---|
| | Exportwerte in 1000 Franken | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren . . . . . | 21920 | 29156 |
| b) Chemikalien* . . . . . | 10774 | 9996 |
| c) Farbwaren . . . . . | 18096 | 15422 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 2406 | 1704 |
| Total | 53196 | 56278 |
| Zum Vergleich 1950/51. . | 65274 | 58844 |

* ohne Zollpositionen 1084–7

Die Gegenüberstellung der Ausfuhren unserer Industrie in den vergangenen zwei Jahren ergibt folgendes Bild:

| Warengruppe | 1950 | 1951 |
|---|---|---|
| | Exportwerte in 1000 Franken | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren, Parfumerien . . . | 254159 | 335745 |
| b) Chemikalien* . . . . . | 87058 | 139815 |
| c) Farbwaren . . . . . | 230168 | 288866 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 16645 | 23074 |
| Total | 588030 | 787500 |

* ohne Zollpositionen 1084–7

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß im Jahre 1951 die Ausfuhren von chemischen Erzeugnissen nochmals eine Steigerung erfahren haben. Diese ist auf die Exporte in der ersten Jahreshälfte zurückzuführen. Im zweiten Semester wurden, gesamthaft gesehen, die Exportwerte der ersten sechs Monate nicht erreicht. Die rückläufige Tendenz hat sich im Januar 1952 auf einzelnen Sektoren fortgesetzt, was wohl unter anderem darauf zurückzuführen ist, daß sich zahlreiche Abnehmer nach Ausbruch des Korea-Konfliktes vorsorglicherweise reichlich eingedeckt haben und nun vor neuen Käufen ihre Lager abbauen möchten.

In den letzten Wochen hat die wachsende Beanspruchung der schweizerischen Quote bei der Europäischen Zahlungsunion zu Besorgnis Anlaß gegeben. Es mußte befürchtet werden, daß bei weiterem Steigen des Exportes, dem keine entsprechende Vermehrung der Importe gegenübersteht, die Quote von rund 1000 Millionen Schweizerfranken vor Ende Juni 1952 erschöpft würde. Die vorzeitige vollständige Ausnützung müßte die Exportindustrien vor die allergrößten Schwierigkeiten stellen, sofern der Bund nicht zusätzliche Kredite an die Zahlungsunion bewilligen würde. Eine solche Kreditgewährung könnte jedoch bei den heutigen Konjunkturverhältnissen nicht verantwortet werden. Es mußten deshalb rechtzeitig Maßnahmen getroffen werden, um die Ausnützung der Quote zu verlangsamen. Diese Maßnahmen bestehen darin, daß für Länder, nach denen die Ausfuhr bei sinkenden oder gleichbleibenden Importziffern in besonders ausgesprochenem Maße angestiegen ist, von der Schweiz autonom Exportkontingente oder Plafonds festgesetzt wurden. Nur im Rahmen dieser Plafonds können zukünftig Ausfuhren nach diesen Ländern zugelassen werden. Die Einschränkungen betreffen das gesamte Sterlinggebiet und Frankreich. Ferner wurden für die Bundesrepublik Deutschland Plafonds festgesetzt, trotzdem im Verhältnis zu diesem Land die Einfuhren die Exporte erheblich übersteigen, die Handelsbilanz somit passiv ist. Da aber im Rahmen der Zahlungsunion nur dank dieses Passivums die Überschüsse im Verkehr mit andern Ländern zum Teil ausgeglichen werden können, mußte dafür Sorge getragen werden, daß sich das Verhältnis zwischen schweizerischen Exporten und deutschen Importen nicht wesentlich ändert. Eine solche Änderung mußte um so mehr befürchtet werden, als die deutsche Bundesrepublik auf den 1. Januar 1952 wiederum 60 % ihrer Einfuhren liberalisiert hat.

Die Plafonds sind gegenüber allen drei Ländern bzw. Währungsgebieten so festgesetzt worden, daß Ausfuhren im bisherigen Umfange, jedoch keine Erhöhungen, möglich sind. Bei Frankreich und Deutschland beziehen sie sich zudem nur auf die liberalisierten Produkte. Nach Erlaß der schweizerischen Maßnahmen hat Frankreich wegen seiner zunehmenden Verschuldung gegenüber der Zahlungsunion die Einfuhr liberalisierter Produkte vorübergehend vollständig gestoppt. Es wird vermutlich die liberalisierten Waren für einige Zeit wieder der Kontingentierung unterstellen, was auch eine Anpassung der schweizerischerseits getroffenen Anordnungen notwendig machen würde.

Neben der geschilderten Plafonierung haben die zuständigen schweizerischen Behörden die Ausfuhr nach Italien, Belgien und Portugal der Visumspflicht unterstellt, und zwar lediglich im Sinne einer Kontrollmaßnahme. Damit soll ein allzu starkes Anwachsen der Ausfuhren nach diesen Ländern und damit eine weitere unerwünschte Belastung der schweizerischen Quote bei der Zahlungsunion rechtzeitig festgestellt werden können.

Die Exporteure wurden ferner darauf aufmerksam gemacht, daß der Reexport von schweizerischen Waren aus dem Land, für die sie gemäß Ausfuhrdeklaration bestimmt sind, nach Drittländern untersagt ist. Die in Frage stehenden Bestimmungen mußten deshalb den Exporteuren in Erinnerung gerufen werden, weil in letzter Zeit verschiedentlich Importeure von Schweizer Waren in Zahlungsunions-Ländern diese Produkte nach dem amerikanischen Kontinent reexportiert haben, um in den Besitz der begehrten Dollars zu gelangen. Die Bezahlung nach der Schweiz erfolgte aber über die Zahlungsunion. Damit wurde nicht nur die schweizerische Quote zusätzlich in Anspruch genommen, sondern auch der Direktexport nach den betreffenden Drittländern erschwert.

Die verschiedenen neuen Maßnahmen haben für Industrie und Handel vermehrte administrative Umtriebe zur Folge. Alle die Beschränkungen und Behinderungen, die man mit der Schaffung der Europäischen Zahlungsunion beseitigen zu können glaubte und vorübergehend teilweise auch beseitigt hatte, treten in etwas anderer Form immer noch oder erneut in Erscheinung. Es bleibt nur zu hoffen, daß die Ursachen des nicht befriedigenden Funktionierens der Zahlungsunion von den maßgebenden Stellen erkannt und die entsprechenden Folgerungen gezogen werden.

Über Wirtschaftsverhandlungen, die in der Berichtsperiode stattgefunden haben, ist kurz folgendes zu berichten.

Im Januar wurde das Handelsabkommen mit der *Bundesrepublik Deutschland*, das Ende Dezember 1951 abgelaufen war, bis 31. März 1952 verlängert. Die Kontingente für nichtliberalisierte Waren erfuhren keine wesentliche Änderung. Es wurde lediglich eine Anpassung an die durch die auf 1. Januar 1952

erfolgte Inkraftsetzung der neuen deutschen Freiliste veränderten Verhältnisse vorgenommen.

Mitte Februar konnten in Wien schweizerisch-*österreichische* Wirtschaftsbesprechungen zu Ende geführt werden. Die neu aufgestellten Warenlisten weisen erfreulicherweise gegenüber den bisherigen einige Verbesserungen auf. So konnten auf dem Gebiete der Chemie die Kontingente für Teerfarben, Pharmazeutika, Riechstoffe und verschiedene Chemikalien erhöht werden. Wenn damit auch nicht alle Wünsche unserer Industrie in Erfüllung gegangen sind, ist nun doch zu erwarten, daß sich dem schweizerischen Export nach dem östlichen Nachbarland wieder günstigere Perspektiven eröffnen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

## Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

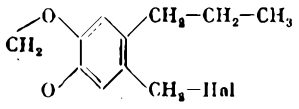
### Schädlingsbekämpfungsmittel

*Spolek pro chemickou a hutní výrobu, národní podnik (Verein für chemische und metallurgische Produktion, Nationalunternehmen), Prag:*

**276342** (P 47). Für Pflanzenschutzmittel besonders geeignetes Kupferoxychlorid. Man vermischt Kupferoxyd mit einer solchen Menge wässeriger Salzsäure, daß Kupferoxychlorid von der Zusammensetzung $3CuO \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$ entsteht.

*U. S. Industrial Chemicals, Inc., New York:*

**275108** (P 46). Als Insektizid geeigneter Polyäther. Durch Umsetzung eines Derivates des Dihydrosafrols der Formel



mit einem Alkoholat des Diäthylenglykolmonobutyläthers.

*Pest Control Limited, Harston (Cambridge, Großbritannien):*

**275704** (P 47). Phosphorhaltiges Insektizid. Durch Reaktion von Dimethylamin mit Phosphoroxychlorid und Umsetzung des erhaltenen Produktes mit Wasser in Gegenwart einer tertiären Base.

*André-Paul Chambionnat et André-Jean-Marie Bruyneel, Casablanca:*

**276946** (P 47). Vertilgung von Insekten und Parasiten unter Verwendung eines Cyanhydrins der allgemeinen Formel R-CHOH-CN, in welcher N einen aliphatischen Rest mit einer geraden Kette von mindestens 3 Kohlenstoffatomen bedeutet.

*Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:*

**276943 (49).** Beizen von Saatgut mit Azoverbindungen, die den tautomeren Formeln

$$(HO-R-N=N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-)_nR_1 \text{ bzw. } (O=R=N-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-)_nR_1$$

entsprechen, worin R für einen aromatischen Rest und $R_1$ für Wasserstoff oder einen organischen Rest steht und n eine ganze Zahl bedeutet.

**276055** (49). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend p-Nitrophenyl-thiophosphorsäure-dimethylester und p-Nitro-phenyl-thiophosphorsäure-diäthylester im Verhältnis von 1 : 1 bis 4 : 1.

**275705** (49). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend aromatische Ester von Dialkylthiophosphorsäuren und Verteilungsmittel der allgemeinen Formel

$$R-O-(CH_2 \cdot CH_2O)_nH$$

worin R einen Benzolkern bedeutet, der höchstens drei Substituenten mit einem $C_n$-Ring aufweist, und n eine ganze Zahl von 5–25 ist.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**274738** (48). Rauchentwickelndes Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend ein thermisch verdampfbares Schädlingsbekämpfungsmittel, ein Nitroderivat des Guanidins und einen Stoff, der die Zersetzung des letzteren beschleunigt.

*Società Elettrico ed Elettrochimica del Caffaro S.p.A., Milano:*

**277206** (P 48). Desodorieren von Hexachlorcyclohexan durch Behandlung desselben mit einem organischen Peroxyd.

### Textilveredlung

#### *1. Optische Bleichmittel*

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**275767** (P 47). Textilbehandlungsmittel, welches sich in Wasser unter Bildung einer eine blaue Fluoreszenz aufweisenden Lösung löst. Durch Kondensation von 2 Mol Cyanurchlorid mit 1 Mol 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure und mindestens 2 Mol Monoäthanolamin.

*Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:*

**275140** (48). Aufhellung von Wäsche- und Kleidungsstücken durch Behandlung mit sulfonsauren Salzen solcher substantiver Verbindungen, die mindestens einen 1,2,3-Triazolring im Molekül enthalten.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**276116** (48). 4',4''-Diphenoxyacetylamino-1,4-distyrylbenzol-2',2''-disulfonsäure, optisches Aufhellungsmittel für Textilfasern. Man führt einen 4',4''-Dinitro-1,4-distyrylbenzol-2',2''-disulfonsäurearylester durch Reduktion der Nitrogruppen und Verseifung der Sulfonsäurearylestergruppen in die 4',4''-Diamino-1,4-distyrylbenzol-2',2''-disulfonsäure über und dicyclisiert letztere mit einer den Phenoxyacetylrest einführenden Verbindung.

**276692** (49). 4,4'-Di-(2''-methoxy-4''-methyl-benzoylamino)-stilben-2,2'-disulfonsäure. Durch Methylierung von 4,4'-Di-(2''-oxy-4''-methyl-benzoylamino)-stilben-2,2'-disulfonsäure.

#### *2. Farbstoffpräparate*

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**276120** (49). Herstellung von trockenen Küpenfarbstoffpräparaten durch Trocknen von Farbstoffteigen, die Küpenfarbstoffe in zum Drucken geeigneter Verteilungsform enthalten. Man setzt den Teigen vor dem Trocknen alkaliunempfindliche, viskos wasserlösliche Äthercarbonsäuren hochpolymerer Kohlenhydrate bzw. wasserlösliche Salze derselben zu.

**277619** (49). Herstellung von beständigen, trockenen Pigmentpräparaten durch Trocknung einer Suspension, die ein Pigment in zum Spinnfärben geeigneter Verteilung, Dispergiermittel und äthercarbonsaure Salze von Kohlehydraten enthält.

#### *3. Andere Präparate*

*The Mathieson Alkali Works, New York:*

**277261** (P 38). Wässerige saure Lösung zum gleichzeitigen Bleichen und Reinigen cellulosehaltiger Gewebe, enthaltend Natriumchlorit und ein organisches Netzmittel mit der Gruppe $-S=O\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OMe\end{matrix}$ wobei Me ein Metall bedeutet.

*Durand & Huguenin AG., Basel:*

**276117** (49). Netzmittel, enthaltend einen Stoff mit oberflächenaktiven Eigenschaften und einen in Wasser praktisch unlöslichen neutralen Phosphorsäuretriester.

*Herbert Schou, Juelsminde (Dänemark):*

**276422** (49). Emulsion für die Anwendung in der Textilindustrie, enthaltend eine kontinuierliche mineralölhaltige Phase und eine wasserhaltige disperse Phase, die einen partiellen Ester eines mehrwertigen Alkohols mit einem polymerisierten höheren Fettsäureradikal enthält.

*Wolf Dietrich Frowein und Dr. Paul Schlack, Bobingen (Deutschland):*

**275397** (49). Schlichtemittel, enthaltend ein Alkalisalz der Carboxymethylcellulose und ein Alkalisalz eines sulfierten Paraffins mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen.

A. Halter

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

CHIMIA

Volumen 6 Fasc. 4 1952 Pag. 77–104

# Grilon als Kunststoff*

Von Dr. R. Garler

Holzverzuckerungs-AG., Domat/Ems

## I. Herstellung und Eigenschaften

### *Einleitung*

Unter den Kunststoffen bilden die *Thermoplasten* wohl die jüngste und interessanteste Untergruppe. Erst in den letzten ein bis zwei Dezennien wurden die thermoplastischen Stoffe zur technischen Reife geführt und Verarbeitungsverfahren und Maschinen für die Großproduktion entwickelt. Im Laufe dieser Entwicklung schälte sich ein gewisser Stamm von Thermoplasten heraus, die sich heute einen festen Platz in der Kunststofftechnik gesichert haben. Dazu sind neben den bereits in großem Umfang verarbeiteten Vinylpolymerisaten auf Basis von Vinylchlorid, Styrol, Acrylsäure, Äthylen usw., ferner den Cellulosederivaten, Acetylcellulose, Butylcellulose usw. in jüngster Zeit auch die *Polyamide* zu zählen.

Die chemische Veredlung und Modifizierung der Thermoplasten mit dem Ziele, bestimmte Eigenschaften zu fördern und zu entwickeln, ist noch in vollem Fluß. Man braucht nur die Fachzeitschriften und die Patentliteratur zu verfolgen und man wird feststellen, daß neue Kunststoffe in nicht abreißender Folge beschrieben, propagiert und geschützt werden. Im großen und ganzen kann man aber sagen, daß sich die Kunststoffchemie heute weitgehend stabilisiert hat und sich auf dem Niveau der planmäßigen gezielten Synthese befindet. Mehr und mehr kommt der Kunststoffchemiker in die Lage, Wünschen aus Anwender- und Verarbeiterkreisen nachzukommen durch Abwandlung oder Züchtung der einen oder anderen Kunststoffeigenschaft.

Jüngste Erzeugnisse solcher Kunststoffzüchtung, die besonders in Amerika mit beachtlicher Konsequenz verfolgt wird, sind u. a. die Silicone, das Teflon, das Nylon, in Deutschland das Perlon, als Kunststoff Igamid, heute Ultramid genannt, die sich durch ganz ungewöhnliche chemische, thermische und mechanische Eigenschaften auszeichnen. Angesichts solcher Spitzenerzeugnisse erscheint es nicht mehr angebracht, von Kunststoffen im Sinne von *künstlichem* Stoff zu sprechen – man muß hier noch allzusehr an minderwertige Ersatzware denken – als vielmehr im Sinne von *kunstvoll*. Die modernen Kunststoffe wollen nicht – wie früher einmal – Naturstoffe kopieren, was immer ein fragwürdiges Unterfangen ist, als vielmehr Eigenschaften entwickeln, wie sie bei Naturstoffen gar nicht vertreten sind. Diese grundsätzliche Wandlung vom *Ersatz*stoff zum *Ergänzungs*stoff, die sich in der Gegenwart beinahe unmerklich vollzieht, findet ihren Niederschlag u. a. auch in den Produktionsstatistiken (Abb. 1). Betrachtet man die auf den Kopf der Bevölkerung gerechnete Kunststofferzeugung, so wird ersichtlich, daß Amerika und England die bei weitem größten Kunststoffproduzenten sind, also gerade die Länder, denen die Naturstoffquellen in reichem Maße zur Verfügung stehen. Die eigentlichen Pionierländer in der Kunststoffentwicklung, Deutschland, Frankreich, Italien, sind gegenüber Amerika und England stark zurückgeblieben, was zum Teil als Folge der noch nicht normalisierten Wirtschaftslage dieser vom Kriege stärker betroffenen Länder zu werten ist.

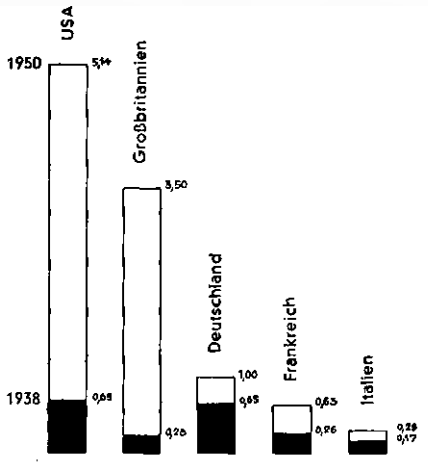



*Abb. 1.* Verbrauch an Kunststoffen in Kilogramm pro Kopf der Bevölkerung 1938 und 1950[1]

### *Chemische Struktur und Herstellung von Grilon*

Man kann die thermoplastischen Massen nicht ohne engsten Zusammenhang mit den auf gleicher chemischer Grundlage hergestellten *Kunstfasern* abhandeln. Aus mehreren Gründen ist es nützlich, sich auch die Fasereigenschaften immer wieder zu vergegenwärtigen, und zwar:

1. weil die Fasern meist viel früher mit aller Gründlichkeit und mit allen Hilfsmitteln der modernen Meßtechnik untersucht werden, als es bei den eigentlichen Plastics der Fall ist.

* Vortrag, gehalten am 7. November 1951 auf dem Fachkurs des Verbandes Schweizerischer Gummi- und Thermoplastindustrieller, Zürich.

[1] Ref. Kunststoffe *41*, 235 (1951).

2. weil manche zum Plastic-Sektor gehörigen Verarbeitungsverfahren, wie beispielsweise das Schlauch- und Strangpressen, eng mit dem Spinnvorgang von Fasern verwandt ist, so daß man die dort gewonnenen Erkenntnisse mit großem Nutzen verwerten kann.

Die Fähigkeit der meisten Thermoplasten, haltbare Fasern und Fäden ausbilden zu können, verdanken sie einer besonderen Eigenart des chemischen Feinbaues.

Die elementaren Bausteine, die Moleküle dieser fadenbildenden Thermoplasten, sind vorwiegend eindimensional aufgebaut, d. h. die Länge solcher Moleküle beträgt ein Viertelhundert- bis Tausendfaches der Breite bzw. Dicke. Man bezeichnet solche Moleküle als Ketten- oder Fadenmoleküle. Im Faden liegen dann diese Moleküle gestreckt parallel nebeneinander, etwa wie in einem Bündel Spaghetti. Nach dem gleichen Bauprinzip sind übrigens auch die Naturfasern aufgebaut, die Seide, die Wolle und Baumwolle, nur liegt es noch völlig im dunkeln, *wie* die Natur ihre Kettenmoleküle aufbaut. Die Methoden der Chemie sind vorläufig noch wesentlich plumper und gröber als diejenigen der Natur, werden doch im allgemeinen Temperaturen von 100–300° benötigt, Temperaturen also, bei denen jede lebende Substanz vernichtet würde, um fadenbildende Stoffe aufzubauen.

Eines der neuesten und interessantesten chemischen Verfahren zum Aufbau von Kettenmolekülen ist die sogenannte *Polykondensation*. Diese geniale, vom Amerikaner CAROTHERS entdeckte Synthese wurde zum Schlüsselverfahren für die Herstellung der großen und wertvollen Klasse der linearen Kondensationspolymeren, zu der neben den bekannten Vertretern Nylon, Perlon, Terylen auch das *Grilon* gehört.

Zunächst als rein wissenschaftliche Arbeit und ohne die geringste Ahnung von der Tragweite seiner Forschungen begann W. H. CAROTHERS[2] im Jahre 1929 seine Studien über die Ringbildung von bifunktionellen Verbindungen. Was es damit für eine Bewandtnis hat, soll anhand der Abb. 2 gezeigt werden.

Im oberen Teil der Abbildung sind drei bifunktionelle Verbindungen dargestellt, die sich nur durch die Länge des aliphatischen Molekülrumpfes unterscheiden. Die in diesem Falle endständigen reaktionsfähigen Gruppen können verschiedener Natur sein, z. B. Amino-, Hydroxyl-, Sulfhydryl-, Isocyanat-Gruppen u. a. m. Die bisher größte praktische Bedeutung haben Verbindungen mit Aminogruppen einerseits und Carboxylgruppen andererseits erlangt. Diese Gruppen haben die Tendenz, bei höherer Temperatur Wasser abzuspalten und sich zu –CO–NH-Gruppen zu vereinigen. Naheliegend wäre nun, daß Carboxyl- und Aminogruppe ein und desselben Moleküls unter Ringschluß zusammenträten. Bis zum Beginn der CAROTHERSschen Arbeiten war diese Reaktionsweise der bis dahin bekannten $\alpha$-$\omega$-Aminocarbonsäuren mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen (Typ $A_1$) die Regel. CAROTHERS machte nun weiter nichts, als daß er den Rumpf der Moleküle verlängerte, an sich eine naheliegende Maßnahme, aber von eminenter Tragweite. Es stellte sich nämlich überraschenderweise heraus, daß von einer bestimmten Rumpflänge an, und zwar von 7 Kohlenstoffatomen aufwärts, die Moleküle nicht mehr mit innerem Ringschluß reagieren, sondern mit benachbarten Molekülen zusammentreten. Diese Reaktionsweise zeigt z. B. die $\omega$-Aminoheptancarbonsäure (Typ $A_3$). Bei der Polykondensation dieser Verbindung kommt eine Kettenbildung in Gang, die theoretisch erst dann zum Stillstand kommen sollte, wenn auch das letzte Molekül in die Kette eingegliedert ist. Praktisch ist dies nun nicht der Fall, da infolge spurenweiser Verunreinigung oder Zersetzung nicht alle Endgruppen reaktionsfähig bleiben. Man hat auch gar kein Interesse daran, daß die Polykondensation allzu weit fortschreitet, die Verarbeitung solcher Massen würde nämlich Schwierigkeiten bereiten und man setzt deshalb in der Praxis noch kettenabbrechende Mittel zu, um die durchschnittliche Länge der Fadenmoleküle auf ein mittleres Maß zu begrenzen. Immerhin sind dann in den Polyamidketten gegen 150–200 Grundmoleküle enthalten, was ein Molekulargewicht von 15–20000 ergibt.

Eine besondere Stellung nimmt bei diesen Betrachtungen die 6 Kohlenstoffatome enthaltende $\varepsilon$-Aminocapronsäure (Typ $A_2$) ein. Von dieser Aminosäure leitet sich das ebenfalls 6 C-Atome besitzende Caprolactam ab, das in Domat/Ems auf Grilon verarbeitet wird. Caprolactam ist eine ringförmige Verbindung vom Typ B der Abb. 2. Daß auch solche Ringverbindungen unter bestimmten Bedingungen zu 85–90 % in Kettenpoly-

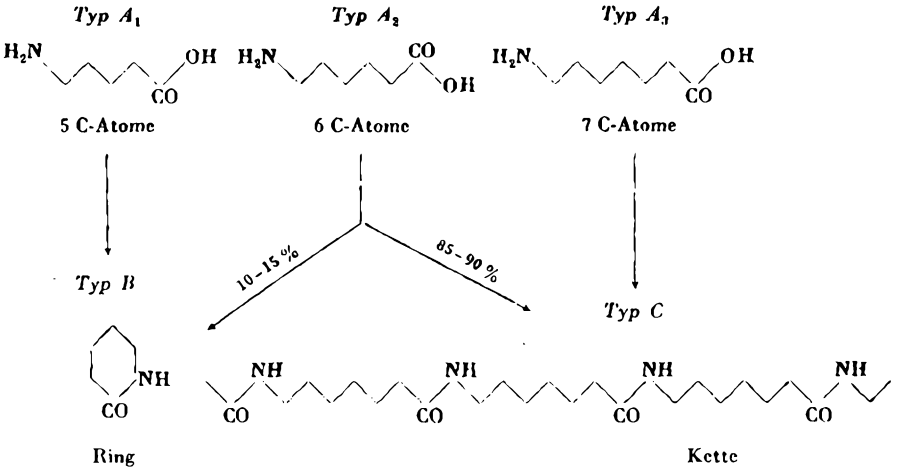



*Abb. 2.* Ring-Kettenbildung von $\omega$-Aminocarbonsäuren

[2] Coll. Papers of W. H. CAROTHERS in *High Polymers*, Vol. I, Interscience Publishers, Inc., New York 1940.

merisate vom Typ C übergeführt werden können, wurde von P. SCHLACK[3], Deutschland, aufgefunden. Diese Erfindung hatte erhebliche Bedeutung, da dadurch ein neuer Weg zu Polyamiden erschlossen wurde, und vor allem auch deshalb, weil das Caprolactam wirtschaftlicher hergestellt werden kann als die entsprechende offenkettige Verbindung, die ε-Aminocapronsäure. Das nicht völlige Durchreagieren des Caprolactams ist eine besondere Eigenart dieses Polymeren. Die verbliebenen 10–15 % niedermolekularen Anteile werden vor der Weiterverarbeitung im allgemeinen ausgewaschen.

Man wird nun die Frage aufwerfen, weshalb man angesichts dieser Rückbildung von Monomeren gerade auf das 6 Kohlenstoffatome enthaltende Caprolactam gekommen ist. Theoretisch sollte ja ein Lactam mit 7 oder mehr Kohlenstoffatomen, das nach dem vorhin Gesagten hundertprozentig polymerisiert, das zweckmäßigere Ausgangsmaterial für Polyamide sein. Dies ist richtig. Leider kann man bis heute geeignete Verbindungen mit 7, 8 oder 9 Kohlenstoffatomen noch nicht wirtschaftlich herstellen. Die Zahl von 6 Kohlenstoffatomen ist dagegen in natürlichen, reichlich zugänglichen Rohstoffen bereits vorgebildet, z. B. im Benzol und dessen Abkömmlingen und dem Phenol und dessen Abkömmlingen, so daß es naheliegend war, die technische Großproduktion auf diese Basis zu stellen. Trotz mannigfacher Umstellungstendenzen auf Furfurol, Acetylen und andere Stoffe sind heute noch immer das Phenol und das Benzol die vorwiegend eingesetzten Rohstoffe für Polyamide.

Der Weg vom Phenol zum Caprolactam geht über vier Reaktionsstufen (Abb. 3). In der ersten wird das

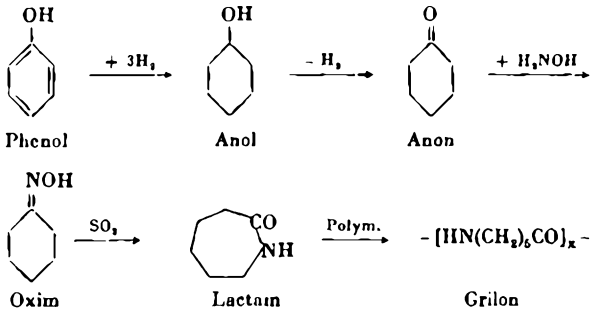



*Abb. 3.* Eine der Lactamherstellungsmöglichkeiten, die zum Grilon führen

Phenol in einem katalytischen Prozeß zum Cyclohexanol – kurz Anol genannt – hydriert. In der zweiten Stufe wird das Anol ebenfalls unter Anwendung eines Katalysators zum Cyclohexanon – kurz Anon genannt – dehydriert. In der nächsten Stufe wird das Anon mit Hydroxylamin zum Cyclohexanonoxim umgesetzt. Die Herstellung des Hydroxylamins ist nicht ganz einfach, sie erfordert recht umfangreiche Fabrikationsanlagen. Das Hydroxylamin wird aus Schwefeldioxyd, Ammoniak und Sauerstoff hergestellt.

Vom Oxim führt nun die vierte und letzte Stufe zum Caprolactam. Die Umwandlung geschieht durch bloße Umlagerung des Moleküls mit $SO_3$. Es wird also nichts zugeführt und nichts abgespalten, wie es in der Mehrzahl der chemischen Reaktionen üblich ist. Die Säure muß am Schluß der Umlagerung neutralisiert werden, um das Caprolactam in Freiheit zu setzen. Dazu benutzt man Ammoniak, das mit der Schwefelsäure zusammen Ammoniumsulfat bildet; letzteres findet als Stickstoffdünger Verwendung.

Das Rohlactam bedarf noch der sorgfältigen Reinigung, worauf das Caprolactam in farblosen, großen Kristallen erhalten wird. Mit der *Polymerisation* erfolgt dann als letzter rein chemischer Prozeß die Umwandlung des Lactams in den *Grilon-Kunststoff*.

Die Polymerisation des Lactams geschieht in großen Autoklaven von 1–2 Tonnen Fassungsvermögen bei Temperaturen von 250°. Die Reaktion braucht etwa 12 Stunden, danach befindet sich im Autoklaven eine sehr zähe, helle, klar durchsichtige Masse. Bei der Verarbeitung auf Kunststoffschnitzel zieht man den Autoklav-Inhalt in Form eines einige Millimeter dicken und mehrere Zentimeter breiten Bandes ab, das in einer Kühlwanne zum Erstarren gebracht und gleich anschließend einer Schnitzelmaschine zugeführt wird. Die nicht polymerisierenden 10 % Lactam werden aus den Schnitzeln ausgewaschen und letztere darauf im Vakuum getrocknet. Nach einer weiteren Granulierung auf 1–5 mm Korngröße ist das Material für Spritzzwecke versandfertig. Normalerweise ist das Grilon hell durchscheinend, es kann aber auch in beliebigen Farbtönen temperaturbeständig eingefärbt werden.

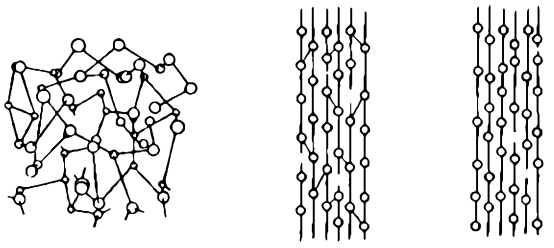
Bereits am Grilon-Band treten die hervorragenden mechanischen Eigenschaften der Polyamide klar zutage. Die Bänder sind elastisch und biegsam, dabei aber von ungewöhnlicher Reißfestigkeit. Selbst dünne Bänder kann man von Hand kaum zerreißen, was bei gewöhnlichen Thermoplasten immer in der einen oder anderen Weise möglich ist.

Bevor die Eigenschaften des Grilon-Plastic-Materials im einzelnen erörtert werden, ist es zweckmäßig, sich einmal die Stellung der Polyamide in einer allgemeinen *Systematik* aller Kunststoffe zu vergegenwärtigen. Hierzu ist nun freilich zu sagen, daß die Kunststofftechnik sich noch nicht zu einer umfassenden, international anerkannten Systematik hat entschließen können. In neuerer Zeit sind Vorschläge hierzu, vor allem von Prof. NITSCHE, Berlin, zur Diskussion unterbreitet worden. Nach dieser Nomenklatur der «Polyplaste» wären die Polyamide in die Gruppe der Carbazoplaste (C-N-Plaste) einzureihen[4].

Zu einheitlicheren Auffassungen haben die Untersuchungen der Kolloidchemie und -physik geführt, wobei weniger die Aufbaukomponenten der Kunststoffe als deren *molekulare Struktur* als ordnendes Prinzip bestimmt wurde. Es besteht ja heute kein Zweifel mehr darüber, daß die Eigenschaften eines Kunststoffs in erster Linie von der Molekülstruktur abhängen und

[3] Schweiz. Pat. Nr. 228439. Deutsche Priorität, 10. Juni 1938.

[4] DIN-Normblattentwurf Nr. 7731.



Sphärokolloid *Abb. 4* vernetzt Linearkolloid

viel weniger von den Komponenten, die am Aufbau des Kunststoffes beteiligt sind.

Man unterscheidet bei den Hochpolymeren im wesentlichen *drei Strukturen* (Abb. 4), die *kugeligen* Strukturen der sogenannten Sphärokolloide, die *faserigen* Strukturen der Linearkolloide und dazwischen die *Netzstrukturen*[5]. In diese drei Gruppen lassen sich ohne Schwierigkeit die meisten natürlichen und synthetischen Polymeren einordnen. Man kann innerhalb der Gruppen noch feiner differenzieren, wenn man die Bildungsweis berücksichtigt (Tab. 1).

Die horizontale Auftragung der drei Molekülstrukturen und die vertikale Anordnung von vier Bildungsweisen ergibt bereits zwölf Polymerklassen, ohne daß chemische Reaktionskomponenten überhaupt nur genannt wären. Mit jedem dieser zwölf Felder verknüpfen sich nun ganz bestimmte Vorstellungen über deren Aufbau, Eigenschaften, Verformungsmechanismen usw.

Was nun die Bildungsweisen betrifft, so verbergen sich hinter dem Begriff «Naturstoffe» vorläufig zumeist unbekannte Aufbaumechanismen. Übersichtlicher sind schon die chemisch modifizierten Naturstoffe. Die verschiedenen Derivate der Cellulose, Nitrocellulose usw., aber auch vulkanisierter Kautschuk und Caseinharze gehören zu dieser Bildungsgruppe. Etwas tieferes chemisches Verständnis erfordert die Unterscheidung zwischen Additionspolymerisation und Kondensation. Ein näheres Eingehen auf diese an sich interessanten Vorgänge verbietet sich in diesem Rahmen, es soll nur soviel gesagt sein, daß zur Additionspolymerisation in erster Linie monomere Stoffe mit reaktionsfähigen *Doppelbindungen*, wie beispielsweise Vinylchlorid, Styrol, Acrylsäure, Butadien und viele andere, befähigt sind. Aus diesen Stoffen bilden sich die Additionspolymeren durch einfache Aneinanderlagerung, ohne daß dabei sekundäre Reaktionsprodukte abgespalten werden. Bei der *Polykondensation* dagegen tritt stets ein flüchtiger Stoff, meist Wasser, aber auch Alkohol, Ammoniak usw., aus, der entfernt werden muß, um die Kunststoffbildung zu Ende zu führen. Die Bildung der Bakelite aus Phenol und Formaldehyd ist ein bekanntes Beispiel einer solchen Polykondensation. Die Polyamide finden sich zusammen mit den Polyestern in der Spalte «lineare Kondensationspolymere».

Was mit dieser Systematik vor allem gezeigt werden sollte, ist die Tatsache, daß sich die gemeinhin als Thermoplasten bezeichneten Kunststoffe bei einheitlicher Struktur doch auf Grund ihrer Bildungsweisen in drei Gruppen teilen lassen, von denen sich besonders die beiden letzten deutlich in ihren mechanischen Eigenschaften unterscheiden. Leider gibt es noch keinen prägnanten *terminus technicus* für die linearen Kondensationspolymeren, so daß es angesichts dieses komplizierten Ausdrucks verständlich ist, daß sie üblicherweise mit zu den Thermoplasten gerechnet werden.

### *Allgemeine Eigenschaften der Polyamide*

Eine ganze Reihe typischer Eigenschaften distanziert die Polyamide (und Polyester) von den eigentlichen Thermoplasten. Es sind dies:

1. Die vorwiegend *kristalline Natur* der linearen Kondensatharze. Nachgewiesen wurde die Kristallstruktur der Polyamide und Polyester durch Röntgenstrnktnranalyse, und zwar nicht nur am Faden oder irgendwie verformten Material, sondern am festen Stoff schlechthin. Rein äußerlich manifestiert sich die Kristallisation in Form einer schwachen, milchigen Trübung, die bei fast allen Polyamiden und Polyestern vorhanden ist. Unter dem Polarisationsmikroskop kann die Kristallstruktur der Polyamide sehr gut sichtbar gemacht werden. Eine Mikroaufnahme[6] von kristallisiertem Nylon

*Tab. 1. Systematik der Hochmolekularen*

| | Naturstoffe | Chemisch modifizierte Naturstoffe | Additions-polymere | Kondensierte Polymere |
|---|---|---|---|---|
| Linearkolloide | Cellulose Seidenfibroin u. a. m. | Viscose Cellulosacetat u. a. m. | Polystyrol-Polyvinyl-chlorid | Polyester Polyamide (Grilon) |
| Netzstrukturen | gelierte Pektinstoffe u. a. m. | vulkanisierter Kautschuk u. a. m. | Styrol-Divinylbenzol-Mischpolymerisat | vernetzte Polyamide |
| Sphärokolloide | Globulin Glykogen | Caseinharz | | Bakelit Glyptalharze |

[5] F. H. Müller, Koll.-Z. *100*, 66 (1944).

[6] R. Gabler, Naturwiss. *35*, 284 (1948).

(Polyhexamethylendiammoniumadipat) zeigt Abb. 5. Einen gespritzten, gegossenen oder gepreßten Körper aus Polyamid hat man sich als einen überaus *feinen Filz* solcher Kristalle vorzustellen. Die eigentlichen Thermoplasten, wie Polyvinylchlorid, Polystyrol, Plexiglas, die Cellulosederivate u. a. mehr, sind nicht in der Lage, solche Kristalle zu bilden. Sie sind ihrer Struktur nach als erstarrte Flüssigkeiten anzusehen.

*Abb. 5.* Mikroaufnahme der Kristallstruktur eines Polyamids Vergrößerung 500×, Nicols gekreuzt

2. Ein zweiter Unterschied der Polyamide und Polyester gegenüber den Thermoplasten ist der relativ *hohe* und *scharfe Schmelzpunkt* der ersteren. Die Thermoplasten haben keinen Schmelz*punkt*, sondern ein mehr oder weniger breites Erweichungsintervall. Dies prägt sich im Viskositätsverhalten der Polyamide einerseits und Thermoplasten andererseits aus, was bei der Verarbeitung berücksichtigt werden muß. In Abb. 6 ist das

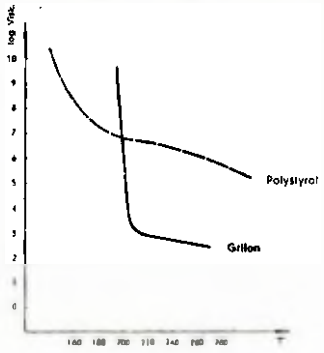
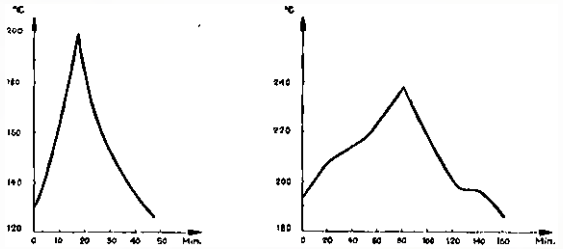



*Abb. 6*

Viskositätsverhalten von Grilon demjenigen eines typischen Thermoplasten, in diesem Falle Polystyrol, gegenübergestellt. Auf der Abszisse ist die Temperatur, auf der Ordinate die Viskosität in Zehnerpotenzen aufgetragen. Man erkennt beim Grilon deutlich zwei Bereiche: Einen oberhalb 215°, in dem die Viskosität niedrig ist (unterhalb $10^4$ Poise) und relativ wenig Temperaturabhängigkeit zeigt. In der Nähe des Schmelzpunkts dagegen von 215–195 nimmt die Viskosität um viele Zehnerpotenzen zu, um schließlich beim Erstarrungspunkt unmeßbar groß zu werden. Die Thermoplasten zeigen ein ganz anderes Viskositätsverhalten. Sie haben bei relativ tiefen Temperaturen noch endliche Viskositätswerte, bleiben dagegen auch bei hohen Temperaturen immer noch recht dickflüssig. Die gebräuchlichen Spritzviskositäten liegen bei Thermoplasten etwa bei $10^4$–$10^8$ Poise. Die Kurve von Grilon zeigt, daß bei der Verarbeitung der Viskosität besondere Beachtung geschenkt werden muß. Im Bereich oberhalb $10^4$ Poise verursachen schon geringe Temperaturschwankungen von einigen wenigen Graden eine beträchtliche Viskositätsänderung. Andererseits ist es für viele Zwecke, z. B. für das Pressen dicker Profile, Schläuche, Umhüllungen usw., notwendig, nahe beim Erstarrungspunkt und mit höchstmöglichen Viskositäten zu arbeiten. Man kann das nur erreichen, wenn die Presse thermisch stabil und gleichmäßig durchgeheizt ist. Für andere Zwecke wiederum kann der ausgedehnte Bereich niederer Viskosität der Polyamide von Vorteil sein. So bereitet beispielsweise das Spritzen sehr dünnwandiger Teile bis unterhalb 0,1 mm keine besonderen Schwierigkeiten.

3. Als weitgehend kristalline Festkörper besitzen die Polyamide eine deutlich meßbare *Kristallisations-* bzw. *Erstarrungswärme*. Dies ist die dritte Eigenschaft, die die kristallinen Polymeren von den typischen Thermoplasten unterscheidet. In den Schmelz- und Erstarrungskurven prägt sich das folgendermaßen aus (Abb. 7).




Polystyrol *Abb. 7* Grilon

Senkt man ein Thermometer in eine Kunststoffschmelze und führt pro Zeiteinheit eine konstante Wärmemenge zu, so erhält man beim Polystyrol die Kurve im Bild links ohne jede Unstetigkeit. Im Erweichungsintervall ist keine Unstetigkeit zu finden, die auf den Verbrauch einer definierten Schmelzwärme deuten würde. Anders ist es beim Grilon. Zunächst werden im festen Zustand ca. 0,4 cal, das ist der Betrag der spezifischen Wärme, pro Gramm Substanz gebraucht, um sie um 1° zu erwärmen, bis dann im Schmelzintervall zusätzlich 20 cal verbraucht werden. Temperaturabwärts ist die Unstetigkeit in der Abkühlungskurve noch ausgeprägter. Nach beträchtlicher Unterkühlung von rund 20° wird plötzlich die Erstarrungswärme frei und verhindert minutenlang die weitere Abkühlung des Polyamids. Beim Spritzen dicker Formteile und beim Pressen massiver Profile ist der Abführung der Wärme besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Für das Strangpressen interessant ist der

Unterkühlungsbereich von rund 20° beim Grilon, in dem Viskositäten von $10^4$–$10^{10}$ Poise erzielt werden können. Die Unterkühlung ist zwangsläufig. Dem Arbeiten im Unterkühlungsgebiet ist aber durch die Steilheit der Viskositätstemperaturkurve die erforderliche Beachtung zu schenken.

Schließlich sei noch auf die Sauerstoffempfindlichkeit der Polyamide in hohen Temperaturbereichen hingewiesen. Tritt eine Oxydation in der Spritzmaschine ein, z. B. beim Aufheizen des teilweise mit Material gefüllten Spritzzylinders, so muß man anfänglich mit gelb bis braun gefärbten Spritzlingen rechnen. Es empfiehlt sich deshalb, die Maschine erst mit minderwertigem Material, z. B. Angußresten, zu spülen. Gelegentlich kann die von dem Spritzpulver eingeschlossene Luft Anlaß zu geringfügigen Vergilbungen geben. Dort, wo besonderer Wert auf farbreine Spritzlinge gelegt wird, ist eine Inertgasspülung mit Stickstoff oder Kohlensäure in den untersten Teil des Fülltrichters zu empfehlen.

### *Eigenschaften von Grilon als Plastic-Material*

Im vorangehenden Abschnitt waren die charakteristischen Eigenschaften von Grilon bzw. der Polyamide allgemein beschrieben worden, die in erster Linie bei der *Verarbeitung* dieser Kunststoffklasse berücksichtigt werden müssen.

*Tab. 2. Physikalische Eigenschaften von Grilon-Spritzgußmasse*

| | | |
|---|---|---|
| Spezifisches Gewicht | | 1,14 |
| Schmelzpunkt | | 214° |
| Entflammbarkeit | | selbst auslöschend |
| Wärmefestigkeit | nach SEV bei 110° | 6000 |
| | „ „ „ 150° | 250 |
| | in kg/cm² | |
| Spezifische Wärme | cal/°C/cm³ | 0,4 |
| Schmelzwärme | cal/g | ca. 20 |
| Wärmeleitfähigkeit | cal/cm²/sec/°C | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient | | $9 \cdot 10^{-5}$ |
| Härte | Vickers (20°) | 15–20 |
| Kugeldruck (VDE) | kg/cm² | 750 |
| Zugfestigkeit | kg/cm² (20°) | 600 |
| Schlagbiegefestigkeit | cmkg/cm² (− 30 °C) | 52 |
| | (+ 20 °C) | 85 |
| Biegefestigkeit kg/cm² | (+ 22 °C) | 1085 |
| Elastizitätsmodul kg/cm² | | $3{,}5 \cdot 10^4$ |
| Kriechstromfestigkeit nach SEV | | > 50 Tropfen |
| Durchschlagspannung KV/mm | | 30–54 |
| Volumenwiderstand Ohm/cm (20°) | | $10^{8}$–$10^{14}$ |
| Dielektrizitätskonstante | 50 kHz | 3,47 |
| | 500 kHz | 3,17 |
| | 1000 kHz | 3,14 |
| | 5000 kHz | 3,04 |
| Verlustfaktor | 50 kHz | 0,0699 |
| | 500 kHz | 0,0520 |
| | 1000 kHz | 0,0502 |
| | 5000 kHz | 0,0753 |
| Schrumpfung beim Spritzen (linear) | | 1,35 % |
| Wasseraufnahme durch Quellung in Wasser ausgedrückt in Milligramm je 100 cm² Oberfläche nach 7 Tagen | | 60–80 |

Im folgenden ist von solchen Eigenschaften die Rede, die speziell den *Anwendungstechniker* interessieren. Die wichtigsten mechanischen und elektrischen Daten des Grilons sind in Tab. 2 aufgeführt.

Grilon ist mit einem spezifischen Gewicht von 1,14 einer der leichtesten Kunststoffe. Im Verein mit den guten Festigkeitseigenschaften sind die Polyamide geeignet, im Flugzeug- oder Fahrzeugbau gewisse Metallteile zu ersetzen und damit eine Gewichtsersparnis zu ermöglichen. Daß Grilon im Gegensatz zu den meisten Thermoplasten die Verbrennung nicht unterhält, ist solchen Anwendungen nur förderlich. Grilon schmilzt ziemlich scharf bei 214°. Die Wärmefestigkeit nach SEV ist mit 6000 kg/cm² bei 110° für den elektrischen Apparatebau ohne weiteres ausreichend. Einer Dauerbeanspruchung bei 110° sind jedoch Polyamide nicht gewachsen, wenn sie dem Luftsauerstoff ausgesetzt sind. Es tritt dann eine oxydative Schädigung ein. Unter Luftausschluß, beispielsweise unter Wasser, hat Grilon schon überraschende Stabilität bewiesen, z. B. als Lagermaterial in Niederdruck-Heißwasserpumpen. An der Luft dürften 60–70° die höchst zulässige Dauerbeanspruchung sein.

Die spezifische Wärme von Grilon liegt im Rahmen der übrigen Kunststoffe.

Die Schmelzwärme von etwa 20 cal/g ist als Besonderheit der kristallinen Polymeren bereits erwähnt worden.

Die Wärmeleitfähigkeit von Grilon ist gering, wie bei allen Kunststoffen. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ist etwa zehnmal so groß wie bei Metallen. Dieser Umstand verlangt Beachtung, wenn Grilon als Reibungsfläche, beispielsweise in Lagern, verwendet wird und wenn mit dem Auftreten von Reibungswärme zu rechnen ist. Graphitiertes Grilon verhält sich wesentlich besser, indem es etwa die doppelte Wärmeleitfähigkeit und den halben Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Trotzdem sollte man das Lagerspiel größer halten, als es bei Metallgleitlagern üblich ist, etwa drei- bis fünfmal so groß, und die Kunststoffschale dünnwandig halten, am besten in eine als Träger dienende Metallschale einspritzen. Solche Lager können bei nicht zu großen spezifischen Lagerbelastungen ungeschmiert laufen. Besser laufen sie in Öl und beinahe ebenso gut in Wasser, Alkohol, Benzin und anderen nicht oder nur schwach quellenden Flüssigkeiten.

Genaue Härteangaben zu machen, ist vorläufig noch nicht möglich, da die von der Metallprüfung her eingeführten Härteprüfmethoden nicht ohne weiteres auf Kunststoffe übertragen werden dürfen, weil neben der rein plastischen Deformation auch elastische Verformungen auftreten. Eine Härteprüfmethode, die beiden Verformungsarten einwandfrei Rechnung trägt, ist erst in der Entwicklung[7]. Wenn man aber unter Härte in erster Linie die Oberflächenverletzlichkeit verstehen will, so ist die *Vickers*-Härte wohl die brauchbarste

[7] W. KUNTZE, Zusammenfassende Darstellung in Wiss. Abh. dtsch. Materialprüfungsanstalt, II. Folge, Heft 1, J. Springer, Berlin 1941.

Prüfung, die bis jetzt mit handelsüblichen Instrumenten gemessen werden kann und die einen einigermaßen verläßlichen Vergleich der Werkstoffe untereinander zuläßt. Etwa die gleiche Härte wie Grilon zeigen Acetylcellulose, Polyvinylchlorid und Celluloid. Etwas härter sind Nylon, Polystyrol, Acrylharze mit 20–25 Vickers-Härtegraden, dann vor allem die Phenolharze und Aminoplaste mit 40–50 Vickers-Härte. Die Vickers-Härte ist jedoch nicht maßgeblich für das Verhalten eines Kunststoffes als Lagerwerkstoff. Hier kann nur die Erprobung im Prüfstand Auskunft geben. Die Eigenschaft der Polyamide, harte Fremdkörper in ihrer nachgiebigen Oberfläche einzubetten und unschädlich zu machen, ist ein besonderer Vorteil dieses Werkstoffes.

Die Festigkeit des Grilons gegen Zug-, Schlag- und Biegebeanspruchung ist hervorragend. In diesen universellen Festigkeitseigenschaften werden die Polyamide von anderen Kunststoffen kaum übertroffen, vor allem deshalb, weil auch in der Kälte keine Versprödung eintritt, wie beispielsweise bei manchen Polyvinylharzen.

Die elektrische Isoliereigenschaft ist vom Feuchtigkeitsgehalt abhängig. Grilon nimmt, wie mehr oder weniger alle Polyamide, an der Luft Feuchtigkeit auf, je nach Formkörper 1,5 bis 4 %. Dadurch sinken die im trockenen Zustand guten dielektrischen Eigenschaften ab. Diese Umstände erklären die schwankenden Werte, die man bei der elektrischen Prüfung erhält. Dagegen ist die Isolierfähigkeit des Grilons ausreichend, um es als Träger stromführender Teile zu verwenden. Als Beispiel,

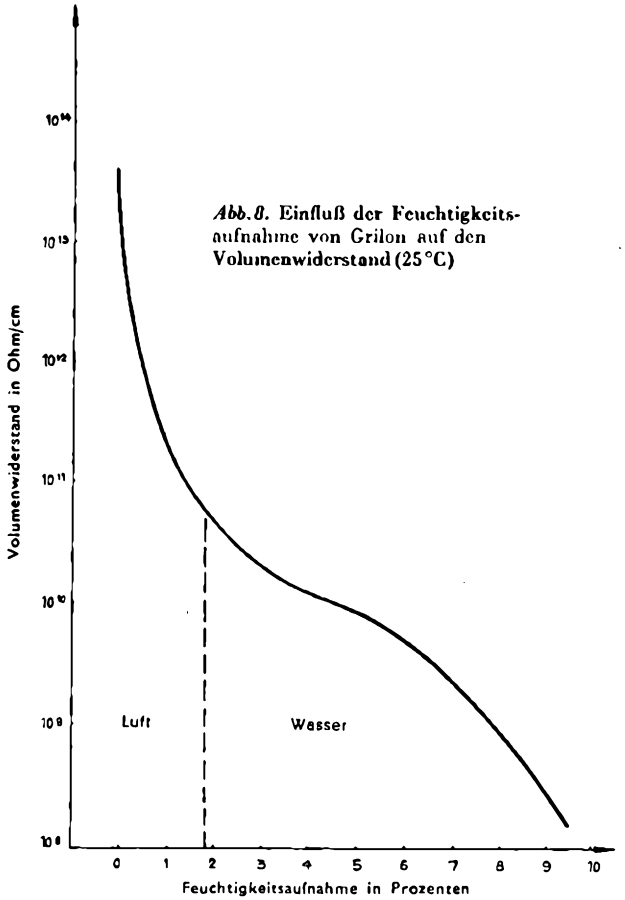



*Abb. 8.* Einfluß der Feuchtigkeitsaufnahme von Grilon auf den Volumenwiderstand (25 °C)

wie die Feuchtigkeitsaufnahme die elektrischen Eigenschaften von Grilon verändert, ist in Abb. 8 die Abnahme des Volumenwiderstandes mit der Wasserabsorption dargestellt. An der Luft nehmen dickwandige Spritzteile aus Grilon etwa 1,5 bis 2,0 % Wasser auf, wobei der spezifische Widerstand von $10^{14}$ Ohm/cm auf etwa $10^{11}$ Ohm/cm absinkt. Beim Einlegen von Grilon-Teilen in Wasser erreicht die Quellung 10–11 %. Bei diesem hohen Wassergehalt des Kunststoffes sinkt der Volumenwiderstand unter $10^{8}$ Ohm/cm. Ein entsprechendes Verhalten findet man bei der Dielektrizitätskonstante, dem Verlustfaktor und der Durchschlagspannung.

Die Wasseraufnahme von Grilon an der Luft und im Wasser ist stark von den Dimensionen des Prüfkörpers abhängig. Bei der Quellung in Wasser ist auch die Volumenänderung des Grilon-Körpers zu berücksichtigen. Als grobe Faustregel kann man sich merken, daß für jedes Prozent Wasseraufnahme auch ungefähr mit 1 % Zuwachs der Wandstärke gerechnet werden muß. In vielen Fällen empfiehlt es sich, wenn Grilon unter Flüssigkeiten verwendet werden soll, den Formkörper erst vorzuquellen und dann die genaue Einpassung vorzunehmen. Beim Einsatz von Grilon im technischen Apparatebau muß man sich Rechenschaft darüber geben, daß Grilon – wie übrigens alle Kunststoffe – nicht die Maßhaltigkeit von Metallen besitzt, und wo es auf Einhaltung sehr genauer Toleranzen ankommt, muß man sehr vorsichtig zu Werke gehen. Am besten ist die Maßhaltigkeit bei massiven, gedrungenen Körpern, die nach spanabhebenden Verfahren, beispielsweise durch Drehen, recht genau bearbeitet werden können und dann Toleranzen von einigen Hundertstelmillimetern auch innehalten, wenn sie nicht zu krassen Temperatur- und Klimaschwankungen ausgesetzt sind. Schwieriger ist es bei vorwiegend eindimensional oder flächig ausgebildeten Formkörpern. Hier muß man oft Kunstgriffe anwenden, wie Versteifungsrippen, Verankerungen, Kombination mit Metallen usw., um die Formbeständigkeit zu verbessern.

In *chemischer Hinsicht* sind die Polyamide und damit auch das Grilon beständig gegen die meisten organischen Flüssigkeiten, wie niedere Alkohole, Äther, Ketone, Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Öle usw. Auch mit verdünnten Alkalien ist Grilon noch verträglich, dagegen wird es durch Säuren – auch verdünnte – geschädigt und sollte mit solchen möglichst nicht in Kontakt gebracht werden. Direktes Gift für Polyamide sind Phenole, Kresole usw., die den Kunststoff in kürzester Zeit auflösen.

Die Polyamide geben dem Anwendungstechniker manch schwieriges Problem auf, das oft nicht auf Anhieb gelöst werden kann. Manchmal sind langwierige Vorstudien nötig, bis es gelingt, den Polyamidkunststoff völlig werkstoffgerecht einzusetzen. Ist das aber dann gelungen, so wird die aufgewandte Mühe in den meisten Fällen durch ganz überraschende Resultate belohnt, und zwar vor allem bezüglich *Lebensdauer, Anspruchslosigkeit in der Pflege und Robustheit* in der Beanspruchung.

(Schluß folgt)

# Die Synthese von Alkylarylsulfonaten als waschaktive Rohstoffe

Von A. v. Segesser und H. Stüpel
Laboratorium der Seifenfabrik Hochdorf

Alkylbenzolsulfonate stellen derzeit den größten Anteil an synthetischen, waschaktiven Rohstoffen[1,2,3]. Dies ist aus mehreren Gründen und vor allem durch die Fortschritte der Petrolchemie und der Alkylierungsverfahren in den USA bedingt[4].

Die Darstellungsmethoden gehen bis ins Jahr 1886 auf Krafft zurück[5], der höhermolekulare Alkohole mittels Jod und Phosphor in Alkyljodide überführte und mit Jodbenzol und Natrium alkylierte:

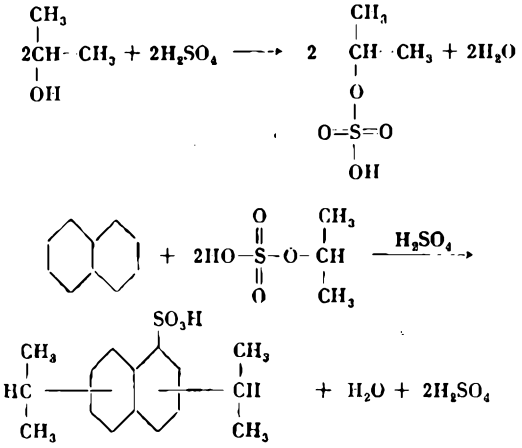
$$ROH + HJ \rightarrow RJ + H_2O$$
$$RJ + C_6H_5 \cdot J + 2Na \rightarrow RC_6H_5 + 2NaJ$$

Das Alkylbenzol führte Krafft mit Schwefelsäure in die Sulfosäure über:

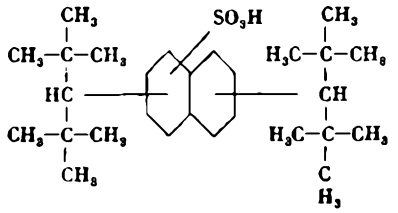
$$RC_6H_5 + H_2SO_4 \rightarrow RC_6H_4SO_3H + H_2O$$

Dieses Verfahren war technisch nicht gangbar, und es ist das Verdienst Günthers und Hetzers[6], die leichte Alkylierbarkeit vom dinuklearen System erkannt zu haben.

Als Netzmittel wurden polyalkylierte Naphtalinsulfonate durch die Patente der I.G.[7] unter der Bezeichnung «Nekal» in den Sektor oberflächen- und waschaktiver Substanzen in die Textilindustrie eingeführt. «Nekal A», ein Diisopropylnaphtalinsulfonat, ist der Grundtyp der Polyalkylnaphtalinsulfonate. Durch gemeinsame Einwirkung von 3–4 Kohlenstoffatome enthaltenden Isoalkoholen mit Schwefelsäure auf Naphtalin tritt Veresterung der Alkohole, Alkylierung und letztlich bei gesteigerten Reaktionsbedingungen Sulfonierung des Kerns ein:



Mit den Diisobutylnaphtalinsulfonaten, die bessere Netzkraft, Emulgierkraft und Waschkraft besitzen[8], war der Typ des «Nekal BX» erreicht. Die Butylierung wurde reaktionschemisch von Bromby et al.[9] untersucht und fand durch die Alkylierung von 2,2',4,4'-Tetramethylpentan[10] ihre Bestätigung:



Es gilt die Regel[11]: Je verzweigter der Alkylrest ist, um so besser ist die Netzwirkung, und je höhermolekular, desto besser ist die Waschwirkung.

Aber nur Hauptvalenzketten, die möglichst unverzweigt sind und über 10–18 Kohlenstoffatome verfügen, sind genügend waschaktiv und schmutztragend, um als Basisprodukte für Waschmittel in Frage zu kommen. Octyl- und Nonylnaphtalinsulfonate der Sharples Chem. Co. (Neolene 110, 220) verwendeten aus reaktionstechnischen Gründen noch den Naphtalinkern als Träger des hydrophoben und hydrophilen Prinzips. Ein weiterer Schritt war die Alkylierung des Toluols, das als disubstituiertes Benzolderivat zwar nicht mehr durch gemeinsame Umsetzung von niedrigen Alkoholen und Schwefelsäure alkylierbar ist, aber in ortho-Stellung zur Methylgruppe genügend aktiviert, daß die Alkylierung leicht durchführbar ist.

Damit war die dritte Etappe der Alkylierungsverfahren, die der langgestreckten Hauptvalenzkette an ein mononukleares System beschritten. Dieses wurde auf Benzol ausgedehnt, wobei die besten Eigenschaften erreicht wurden[12,13,14].

Zuerst erkannte man im I.G.-Werk Höchst die Bedeutung der Alkylbenzolsulfonate und schuf im «Igepal NA» ein Tetradecylbenzolsulfonat, wovon 1937 Gebrauch gemacht wurde und 1943 843 Jahrestonnen hergestellt wurden[15]. Das Ausgangsmaterial war n-paraffinreiches Kogasin mit Siedegrenzen von 160–230 °C, das chloriert

$$C_nH_{2n+2} + Cl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}Cl + HCl$$

[1] J. W. McCutcheon, *Synthetic Detergents 19*, McNair-Dorland Co., New York 1950.
[2] H. Stüpel, Chem. Rdsch. 3, Nr. 8 und 9 (1950).
[3] H. Stüpel, Chem. Techn. *6*, 263 (1951).
[4] H. Stüpel, Seifen-Öle-Fette-Wachse 77, 23, 43, 63 (1951).
[5] Krafft, Ber. dtsch. chem. Ges. *19*, 2903 (1886).
[6] BASF: D.P. 336 558.
[7] D.P. 493875; 525158.
[8] J. Hetzer, Chem.-Ztg. *64*, 325 (1940).
[9] Bromby, Peters und Rowe, J. Chem. Soc. *1943*, 144.
[10] Seifenfabrik Hochdorf, Schwz. P. 272814 (1951).
[11] H. Stüpel, Seifen-Öle-Fette-Wachse 77, 182, 233, 256 (1951).
[12] Allied Chemical and Dye Corp., U.S.P. 2,223,364; 2,233,408; 2,283,199; 2,314,929; 2,340,654.
[13] Monsanto Chem. Co., U.S.P. 2,161,173.
[14] Sharples Solvents Corp., U.S.P. 2,210,962.
[15] BIOS Final Report *421*, 15.

und das Chloralkan nach FRIEDEL-CRAFTS mit Aluminiumchlorid an Benzol alkyliert wurde:

$$C_nH_{2n+1}Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_nH_{2n+1}C_6H_5 + HCl$$

Die theoretischen Grundlagen dieser Reaktion wurden von THOMAS[16], KRÄNZLEIN[17] und in jüngster Zeit von HESSE[18] eingehend studiert.

Anstelle von Aluminiumchlorid wurden andere Katalysatoren erprobt und patentiert.

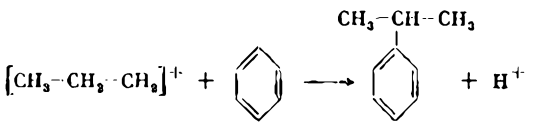
In der letzten Zeit wird Borfluorid bevorzugt, da es weniger zu Umlagerung und Krackreaktionen neigt als Aluminiumchlorid. Es gilt als allgemeine Regel, daß Metasubstitution Alkylierung verhindert, während ortho- und para-ständige Substituenten aktivierend wirken (daher zuerst der Weg über Toluol). Unter bestimmten Bedingungen können auch Naphtene, wie Cyclopropan, mit Benzol alkyliert werden[19]. Zink und Salzsäure wirken bei 200–450 °C ebenfalls katalysierend[20]. Der Reaktionsmechanismus der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion ist noch nicht endgültig geklärt.

Nach dem Carboniumionenmechanismus[21,22] entsteht ein Alkylradikal:

$$RX \rightarrow R^+ + X^-$$

Das Carboniumion selber ist ein elektronenaffiner Körper, der den aromatischen Kern unter Ausstoß eines Protons angreift:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2Cl + AlCl_3 \rightarrow [CH_3CH_2CH_2]^+ + AlCl_4^-$$



$$H^+ + AlCl_4^- \longrightarrow HCl + AlCl_3$$

Die theoretischen Arbeiten der Wiener Schule über die Alkylierung mononuklearer Systeme bestätigen diese Auffassung. Eine andere Art der Alkylierung besteht in der Tetramerisierung von Propylen und Anlagerung des Monoolefins an Benzol:

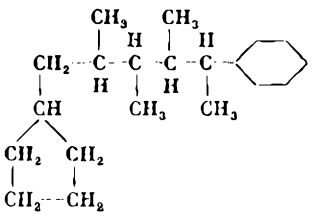
$$4CH_3{-}CH{=}CH_2 \rightarrow C_{12}H_{24}$$

$$C_{12}H_{24} + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5H_{12}H_{25}$$

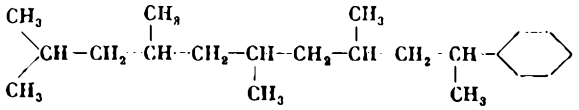
Diese Reaktion wurde fast gleichzeitig[23] in der I.G. und der Chemischen Fabrik Pott & Co. entdeckt[24].

Krackgase enthalten niedrige Olefine und können mit Katalysatoren zu höheren Monoolefinen polymerisiert werden[25].

Im Gegensatz zu dem 1931 in Amerika entdeckten LURIE-Verfahren[26], das sich unter Verwendung niedriger Alkylhalogenide nur auf mehrfachnukleare Systeme bezieht, ist die Olefinalkylierung mit Phosphorsäure als Katalysator auch für Benzol anwendbar. Für die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion dienen jetzt natürliche Kohlenwasserstoffe des Erdöls[27] als Basissubstanz. Unverzweigte, naphtenarme Kohlenwasserstoffe werden bevorzugt, wie sie in den pennsylvanischen Ölen vorliegen. Derartige Alkylate weichen aber vom Bau der hydrophoben Fettketten in Seifen noch weitgehend ab, ein Beispiel ihrer Konstitution gibt BRAMSTON-COOK:



Die Olefinalkylierung, die von der Oronite Chem. Co. großtechnisch durchgeführt wird, liefert ein Alkylat der Konstitution[28]:



Schon während des Krieges wurde in Deutschland dieser Weg durch Alkylierung der sogenannten P12-Fraktion (Tetrapropylen) beschritten und neben dem Höchster Verfahren technisch ausgewertet.

Die bisher besprochenen Alkylarylsulfonate weichen nicht nur durch die Sulfogruppe, sondern vor allem durch den heterogenen Bau ihrer Hauptvalenzkette in Konstitution und Wirkungsweise von der Seife ab. Durch Arbeiten von ADAM[29] wurde erstmals nachgewiesen, daß Alkylarylsulfonate mit höhermolekularen, unverzweigten Hauptvalenzketten sehr ähnliche Eigenschaften mit Seifen aufweisen. Er beschritt folgenden Synthesenweg:

Fettsäure (Palmitin-) wird in das Chlorid übergeführt:

$$C_{15}H_{31}COOH + PCl_5 \rightarrow C_{15}H_{31}COCl + POCl_3 + HCl$$

dieses mit Benzol und Aluminiumchlorid als Katalysator umgesetzt:

$$C_{15}H_{31}COCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_{15}H_{31}COC_6H_5 + HCl$$

Palmitophenon läßt sich mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Hexadecylbenzol überführen:

$$C_{15}H_{31}COC_6H_5 + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{31}CH_2C_6H_5 + H_2O$$

und dieses mit Oleum sulfonieren.

Auch die hochmolekularen Phenone selber stellen wert-

[16] C.A. THOMAS, *Anhydrious Aluminium Chlorid in Organic Chemistry*, Reinhold Publ., New York 1941.
[17] KRÄNZLEIN, *Aluminiumchlorid in der organischen Chemie.*
[18] HESSE, Angew. Chem. *62*, 239 (1950).
[19] IPATJEFF, J. Org. Chem. *5*, 253 (1940).
[20] SCHMERLING und IPATJEFF, U.S.P. 2,361,065 (Universal Oil Products Co.).
[21] HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, Kapitel 10, McGraw-Hill, New York 1940.
[22] NIGHTINGALE, Chem. Rev. *25*, 329 (1939).
[23] K. LINDNER, Fette u. Seifen *53*, 213 (1951).
[24] D.P. 514080; 544889; B.P. 322.005.
[25] Universal Oil Products Co., U.S.P. 2,517,720 (1950).
[26] LURIE, U.S.P. 1,980,543.
[27] ANON, Seifen-Öle-Fette-Wachse *76*, 549 (1950).
[28] BRAMSTON-COOK, *Les détergents synthétiques*, Semaine techn. de l'A.F.T.P. (1949).
[29] Proc. Roy. Soc. Ser. A, 103, 676 (1923).

volle Reinigungs-, Emulgier- und Netzmittel dar[23,30]. Das ADAMSCHE Reaktionsschema über Säurehalogenide ist zu kompliziert, um großtechnisch ausgewertet zu werden, wiewohl diese Alkylbenzolsulfonate wesentlich bessere waschaktive Eigenschaften aufweisen als die modernen Petrolderivate.

Eine weitere, zu chemisch weniger definierten Verbindungen führende Reaktionsfolge ist die gemeinsame Sulfonierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Fettalkoholen. Phenole haben in dieser Beziehung noch weit mehr Aussicht, durch Kernreaktion zu agieren, als die Kohlenwasserstoffe selber[31]. Auf diese Weise entstand das «Melioran F 6», das sich von den Nekalen durch gute Waschwirkung neben hohem Netzvermögen auszeichnet[23].

Die Eigenschaften der Alkylarylsulfonate, wobei wir primär die Alkylbenzolsulfonate verstehen, sind Billigkeit, hohe chemische Resistenz gegen Säuren und Laugen, Bleichmittel auf Sauerstoff- und Chlorbasis, thermische Beständigkeit (Heißversprühung), gute Netz-, Emulgier- und Dispergierkraft sowie ein Waschvermögen, das jenes der Alkylsulfonate (Mersolate) übertrifft, aber an Fettalkoholsulfonate, Fettsäurekondensationsprodukte und Carboxylalkaliseifen nicht heranreicht.

[30] K. LINDNER (Oranienburger Chemische Fabrik AG.): D.P. 553811; 561603; 567361.
[31] Oranienburger Chem. Fabrik AG.: D.P. 438061; 583686; F.P. 640.617; 679.187; 706.131; B.P. 454.183 u. a.

Das Aufziehen auf Eiweißfasern und Haut von Sulfoverbindungen ist bekannt[32], kann aber durch «Dermolane», «Rohagit» und die in den meisten synthetischen Waschmitteln vorhandene Carboxymethylcellulose («Tylose HBR», «Glycocellon», «Cellfon» usw.) verhindert werden.

Durch Zusatz von Natriumsulfat wird die Waschkraft von Alkylarylsulfonaten mehr gesteigert, als es bei anderen synthetischen Rohmaterialien der Fall ist[33]. Durch Auswahl der entsprechenden «Gerüststoffe» (Alkaligerippe, *builders*), kann mit Alkylarylsulfonaten eine Waschkraft erreicht werden, die jener der Seife nicht nachsteht[23,34,35,36,37,38]. Alle diese Daten über Waschkraft und auch die ausgedehnten praktischen Versuche der großen amerikanischen Firmen haben nur teilweise Bezug auf europäische Verhältnisse.

In unsern Ländern ist das Textil schwerer und die Beschmutzung höher[9], so daß wahrscheinlich für Schwerwaschzwecke andere und besser wirkende Gerüststoffe verwendet werden müssen, mit denen aber Waschmittel aufgebaut werden können, die der Seife ebenbürtig sind.

[32] R. JAEGER, Chem. Ind. *64*, 160 (1941).
[33] J. C. HARRIS, Amer. Dyestuff Rep. *37*, 16 (1948).
[34] O. UHL, Fette u. Seifen *53*, 84 (1951).
[35] T. H. VAUGHN und C. E. SMITH, J. Amer. Oil Chem. Soc. *25*, 44 (1948).
[36] F. D. SNELL, J. Amer. Oil Chem. Soc. *26*, 338 (1949).
[37] G. MARROC und J. P. SISLEY, Teintex *13*, 399 (1948).
[38] S. FURRY et al., Proc. Amer. Text. Chem. Colorists *1948*, 751.

## La tuberculose mise en échec grâce à deux médicaments synthétiques

Le Dr. MARCUS D. KOGEL, Commissaire aux Hôpitaux de la Ville de New-York, annonce que l'on a trouvé deux produits qui mettent en échec la tuberculose dans des cas «désespérés». Les «résultats extraordinaires» signalés par le Dr. KOGEL ont été répétés et confirmés dans d'autres hôpitaux publics et privés des Etats-Unis.

Ces médicaments, connus sous le nom de «Rimifon» et de «Marsilid» sont des dérivés de l'acide isonicotinique. Leur découverte est le résultat d'un programme de recherches sur la tuberculose, entrepris il y a bien des années par la Société Hoffmann-La Roche, Ltd., de Bâle (Suisse) et sa filiale Hoffmann-La Roche, Inc., de Nutley, New Jersey (Etats-Unis). Au cours de ces recherches, littéralement des milliers de médicaments furent fabriqués et essayés contre la tuberculose, sans résultats appréciables, jusqu'à la mise au point du «Rimifon» et du «Marsilid».

Ces médicaments, dont on n'a relevé aucun effet secondaire sérieux, ont amélioré de façon étonnante environ 200 malades dans les hôpitaux de New-York. Ils s'absorbent par la bouche et paraissent avoir une action spécifique contre le bacille de tuberculose.

Les résultats à peu près uniformes obtenus sur ces malades permettent d'envisager maintenant l'élimination ultérieure de la tuberculose; menace universelle pour la santé, elle est, à elle seule, plus meurtrière que toutes les autres maladies contagieuses réunies.

La direction de Hoffmann-La Roche s'est contentée de déclarer qu'à ce jour, les effets sur les êtres humains «sont encourageants», tandis que dans les hôpitaux où ces médicaments ont été utilisés, les médecins signalent des résultats satisfaisants pour toutes les formes de tuberculose. Des cas considérés comme «désespérés» formaient la première série de sujets choisis. Pour certaines la température redevint normale dans les 36 heures qui suivirent la mise en application du traitement; leur appétit revint et on enregistra des augmentations de poids. Et dans de nombreux cas, on ne trouva, au bout de quelques semaines, aucune trace de bactéries dans les crachats.

Parmi le groupe de malades considérés par les médecins de l'hôpital comme «désespérés» aucune mort n'est survenue, ni aucune rechute, au cours des huit mois qui suivirent le premier traitement; et pour autant que les examens de laboratoire permettent de s'en rendre compte, peu de bacilles de tuberculose subsistent dans les organes atteints.

*Medical and Pharmaceutical Information Bureau, New York*

## Chronique Chronik Cronaca

Die *Schweizerische Chemische Gesellschaft* hielt ihre diesjährige Winterversammlung am 24. Februar in Fribourg ab, unter dem Vorsitze des turnusgemäß zurücktretenden Präsidenten Prof. Dr. L. CHARDONNENS, Rektor der dortigen Universität. Der neue Vorstand wurde wie folgt bestellt: Prof. G. SCHWARZENBACH, Zürich, Präsident; Prof. Ch. BOISSONAS, Neuchâtel, Vizepräsident; Prof. E. SCHLITTLER, Basel, Schatzmeister; Prof. P. KARRER und Prof. A. GUYER, Zürich, als Mitglieder. Als Rechnungsrevisoren wurden die Herren Prof. E. WIZINGER und Dr. E. SCHENKEL in Basel bestätigt. Der WERNER-Preis wurde Dr. ED. H. FISCHER, Genf, für seine enzymologischen Arbeiten und Dr. H. HEUSSER, ETH Zürich, für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Steroide verliehen. Über den wissenschaftlichen Teil dieser Veranstaltung berichten wir unter «Versammlungen». Die Sommerversammlung findet anläßlich der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft vom 23.–25. August in Bern statt.

KURT H. MEYER, Professeur de Chimie organique à l'Université de Genève, a été nommé Membre Honoraire de l'Académie des Sciences Indienne.

Prof. Dr. PL. A. PLATTNER ist von seinem Lehrstuhl für spezielle organische Chemie an der ETH zurückgetreten.

Die *Union Internationale de la Chimie* hält ihre 17. Konferenz vom 13.–19. August 1953 in Stockholm unter dem Vorsitze von Prof. TISELIUS ab. Vorgesehen sind Symposien über Holzchemie (ohne Cellulose), Kunststoffe und Fette. Gleichzeitig wird in Stockholm auch ein Kongreß für physikalische Chemie durchgeführt werden. Es wurde vorgeschlagen, die 18. Konferenz im Jahre 1955 gleichzeitig mit einem Kongreß über organische Chemie in der Schweiz abzuhalten. Ein Beschluß ist von schweizerischer Seite noch nicht gefaßt worden.

An dem *Europäischen Treffen Chemie und ihre Technik*, welches anläßlich der Achema X vom 18.–25. Mai 1952 in Frankfurt am Main stattfinden wird, werden etwa zwanzig Plenarvorträge von in Europa und den USA anerkannten Fachleuten über die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiete der Verfahrenstechnik und des chemischen Apparatewesens berichten. Über 500 Firmen werden in acht Ausstellungshallen mit einer Fläche von 35000 m² ihre Erzeugnisse und neuen Entwicklungen zur Diskussion stellen. Schon anfangs März lagen die Voranmeldungen von über 5000 Kongreßteilnehmern vor; es wird damit gerechnet, daß die Gesamtzahl 10000 erreichen oder sogar überschreiten wird. Anmeldungen zur Teilnahme an dem Kongreß nehmen entgegen für die romanischen Länder die Société de Chimie Industrielle, 28, Rue Saint Dominique, Paris 7e, für die übrigen Länder die DECHEMA, Frankfurt am Main 13, Postfach.

Ein *Internationales Symposium über die Reaktivität fester Stoffe* findet vom 9.–13. Juni 1952 in Göteborg (Schweden) statt. Es sind folgende Themen vorgesehen: 1. Theorie der Reaktivität fester Stoffe, 2. Mineralien und Mineralreaktionen, 3. Meßmethoden, 4. Katalysatoren und Katalyse, 5. Cement und Cementgesteine, 6. Keramische und feuerfeste Produkte, 7. Glas, 8. Metallurgie, 9. Pulvermetallurgie, 10. Verschiedenes. Auskunft erteilt: Symposium 1952, The Royal Swedish Academy of Engineering Sciences, Box 5073, Stockholm 5.

Eine *Tagung der Nobelpreisträger für Chemie* wird vom 23. bis 27. Juni 1952 in Lindau (Bodensee) stattfinden. Geschäftsstelle: Ludwigstraße 19.

Die *Aufsichtskommission des Schweizerischen Registers der Ingenieure, Architekten und Techniker* hat in ihrer konstituierenden Sitzung in Zürich Oberingenieur H. C. EGLOFF (Winterthur) zu ihrem Präsidenten gewählt und eine Geschäftsstelle mit Sitz in Zürich geschaffen.

Der 4. *Petroleum-Weltkongreß* wird Ende Mai / anfangs Juni 1955 in Rom stattfinden. Auskunft erteilt Dr. H. RUF, EMPA, Leonhardstraße 27, Zürich 1.

Die Zeitschrift «*Die makromolekulare Chemie*» ist vom bisherigen deutschen Verleger auf den Verlag Dr. Alfred Hüthig in Heidelberg übergegangen, der sie mit dem bisherigen Schweizer Verlag Wepf & Co. in Basel weiterführen und wesentlich ausbauen wird.

## Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

### Protokoll der Generalversammlung

Samstag, den 23. Februar 1952

Chemisches Institut der Universität Fribourg

Vorsitz: Dr. A. FERRERO, Vizepräsident des SChV

Der Vorsitzende, Herr Dr. A. FERRERO, eröffnet die Versammlung um 15 Uhr mit der Begrüßung der anwesenden Mitglieder. Er gedenkt unseres zurzeit in Bagdad weilenden Präsidenten, Herrn Prof. Dr. H. MOHLER, dem er im Namen der Versammlung die besten Grüße und Wünsche entbietet, und begrüßt sodann Herrn Prof. Dr. CHARDONNENS, Rektor der Universität Fribourg, dem er für die Überlassung des Chemie-Instituts als Versammlungslokal dankt, sowie unser Ehrenmitglied, Herrn Dr. CH. SCHWEIZER. Im weiteren gibt er bekannt, daß die Herren Prof. DE DIESSBACH, Fribourg, Herr Dr. E. ZIEGLER, Vorsitzender der Schweizerischen Chemiker-Kammer, sowie Herr W. EDINGER, dipl. chem., Vorsitzender der Standeskommission für Technikumschemiker, und Herr Dr. STIRNEMANN, Mitglied der Redaktionskommission der Chimia, am Erscheinen verhindert und entschuldigt sind.

Der Vorsitzende verliest sodann die Namen der im Berichtsjahr verstorbenen Mitglieder – Dr. F. MÜLLER, Dr. ADAM BABINSKI, Dr. A. SCHLOSS, E. WEGMÜLLER und Dr. SIZZO NERI –, welche von der Versammlung in der üblichen Weise geehrt werden.

Damit wird zur Abwicklung der Traktandenliste geschritten.

*1. Protokoll der Generalversammlung 1951*

Das in der Chimia publizierte Protokoll der Generalversammlung vom 21. April 1951 wird diskussionslos genehmigt.

*2. Bericht des Präsidenten*

Der in der Chimia publizierte Präsidialbericht wird nach Beantwortung einer Frage von Herrn Dr. SCHWEIZER über die Entwicklung des Mitgliederbestandes von der Versammlung stillschweigend genehmigt.

*3. Bericht des Präsidenten der Schweizerischen Chemiker-Kammer*

Auch dieser in der Chimia veröffentlichte Bericht wird diskussionslos genehmigt.

*4. Bericht über die Chimia*

Zu dem in der Chimia publizierten Bericht stellt Herr LEUENBERGER die Frage, wie bei der Auswahl der Publikationen vorgegangen werde. Er findet, das Ziel der Chimia sei wissenschaftlich zu hoch gegriffen. Er würde es begrüßen, wenn weniger die Grundlagenforschung, dafür mehr die Zweckforschung gepflegt würde. Es sei dies auch die Auffassung anderer Kollegen.

Herr Dr. CH. SCHWEIZER antwortet darauf, es sei leichter, nicht zweckgebundene Publikationen zu bekommen. Die Redaktion der Chimia bemühe sich vor allem darum, einen Überblick über das schweizerische Schaffen auf dem Gebiete der Chemie zu bieten. Die Redaktion ist dankbar, wenn ihr aus der Industrie vermehrte Publikationen aus dem Gebiete der zweckgebundenen Forschung zur Verfügung gestellt werden.

Herr LEUENBERGER unterstreicht, daß seine Ausführungen sich nicht gegen die Grundlagenforschung richten. Er weist aber darauf hin, daß es in dieser Hinsicht zahlreiche in- und ausländische Publikationen gibt, und daß unseren Mitgliedern mit Anregungen aus der Praxis durch entsprechende Publikationen in der Chimia vermehrt gedient werden könne.

Hierzu gibt Herr Dr. CH. SCHWEIZER einen kurzen Überblick über den Inhalt der nächsten Nummern der Chimia, welcher den geäußerten Wünschen bereits vermehrt entsprechen dürfte.

Damit wird auch der Bericht über die Chimia ohne weitere Diskussion genehmigt.

*5. Bericht der Geschäftsstelle*

Der in der Chimia veröffentlichte Bericht der Geschäftsstelle wird ohne Diskussion genehmigt.

*6. Bericht des Kassiers und der Rechnungsrevisoren*

Die Jahresrechnung 1951 ist den Mitgliedern mit der Einladung zur heutigen Generalversammlung schriftlich zugestellt worden. Herr W. R. BURRI weist darauf hin, daß die vermehrte Aktivität des Verbandes zwangsläufig auch größere Ausgaben mit sich bringt und daß auch im Abschluß der Chimia-Rechnung die Erhöhung der Papier- und Druckkosten in Erscheinung tritt.

Auf den Antrag der Rechnungsrevisoren, welcher von Herrn Dr. JAAG verlesen wird, genehmigt die Versammlung sodann einstimmig die Jahresrechnung 1951.

*7. Budget und Jahresbeitrag*

Herr W. R. BURRI, Kassier des SChV, legt ein Budget für 1952 vor, welchem wegen der Unsicherheit der Entwicklung des Preisniveaus und im Hinblick darauf, daß sich der Umfang der Tätigkeit des Verbandes im laufenden Jahre noch nicht genau überblicken läßt, lediglich ein approximativer Charakter zukommt.

Zum Chimia-Budget erklärt Herr W. R. BURRI auf eine Frage von Herrn Dr. CH. SCHWEIZER, daß die Aufteilung der Mitarbeiterhonorare in die Rechnungsposten «Autorenhonorare» und «ständige Mitarbeiter» auf einem Beschluß der Redaktionskommission beruht.

Zur Verbandsrechnung stellt Herr Dr. SUTER die Frage, ob sich in Anbetracht der derzeitigen Einnahmen aus Mitgliederbeiträgen nicht eine Überprüfung der Höhe der Verwaltungskosten aufdränge.

Der Vorsitzende erklärt dazu, daß, wenn der SChV nur eine wissenschaftliche Gesellschaft wäre, auch die Verwaltungskosten niedriger budgetiert werden könnten. Der SChV ist aber ein Berufsverband, er hat sich deshalb um die beruflichen Probleme des Schweizer Chemikers zu bekümmern, und die damit verknüpfte Tätigkeit von Vorstand, Schweizerischer Chemiker-Kammer, Redaktionskommission, Spezialkommissionen und Geschäftsstelle ist zwangsläufig mit Unkosten verbunden. Eine weitere kräftige Erhöhung des Mitgliederbestandes, welche durch eine in Vorbereitung befindliche Mitgliederwerbung angestrebt wird, könnte die finanziellen Probleme, welche mit der für die nächsten Jahre voraussichtlich sehr umfangreichen Arbeit des Verbandes auf dem Gebiete der Standespolitik zusammenhängen, ohne weiteres lösen.

Herr Dr. M. LÜTHI, Sekretär des SChV, beleuchtet anhand der zahlreichen Probleme, mit denen sich der SChV. in den letzten Jahren befaßt hat oder an denen gegenwärtig gearbeitet wird, den Umfang der standespolitischen Tätigkeit des Verbandes und der damit verbundenen Spesen. Wenn diese Spesen eingeschränkt werden müßten, müßte gleichermaßen auch die standespolitische Tätigkeit des Verbandes eingeschränkt werden.

Nach dieser Diskussion genehmigt die Versammlung mit großer Mehrheit das vorgelegte Budget für 1952.

Im weiteren stimmt sie mit allen gegen drei Stimmen einem Antrage des Vorstandes zu, wonach dieser ermächtigt sein soll, im Herbst 1952 im Bedarfsfalle die Mitglieder zur Leistung eines freiwilligen, zusätzlichen Beitrages für das Jahr 1952 einzuladen.

Mit allen gegen vier Stimmen stimmt die Versammlung einem weiteren Antrag des Vorstandes zu, die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1953 in gleicher Weise festzusetzen wie bisher, nämlich auf

Fr. 20.– für Einzelmitglieder
Fr. 12.– für Studentenmitglieder
Fr. 100.– für Firmenmitglieder,

wobei dem Vorstande die Kompetenz eingeräumt wird, wenn nötig, die Beiträge der Einzelmitglieder um Fr. 5.– und diejenigen der Studentenmitglieder um Fr. 3.– zu erhöhen.

*8. Berufsregister*

Der Vorsitzende gibt einen Überblick über die bisherige Entwicklung der Angelegenheit und ihre Behandlung durch die Schweizerische Chemiker-Kammer. Es handelt sich heute noch nicht um eine definitive Beschlußfassung. Auf Antrag der Schweizerischen Chemiker-Kammer, welche sich zuletzt an einer Plenarsitzung vom 19. Januar 1952 in Bern mit der Angelegenheit eingehend befaßt hat, wird die Generalversammlung eingeladen, sich darüber auszusprechen und darüber Beschluß zu fassen, ob sie Vorstand und Schweizerische Chemiker-Kammer ermächtigen will, die Schaffung eines Berufsregisters des SChV für Chemiker weiter zu bearbeiten, um zu gegebener Zeit ein konkretes Projekt vorzulegen.

Nach kurzer Diskussion, an welcher sich die Herren Dr. SUTER, Dr. FERRERO, Dr. SCHWEIZER und Rechtsanwalt DÜNKELBERG beteiligen, beschließt die Versammlung mit großer Mehrheit, Vorstand und Schweizerische Chemiker-Kammer zur Weiterbearbeitung der Angelegenheit im Sinne des Votums des Vorsitzenden zu ermächtigen.

*9. Verschiedenes*

Rechtsanwalt DÜNKELBERG gibt einige Erläuterungen zu der vom SChV geplanten Kollektivreise an die Achema X. Der Vorstand hat beschlossen, den Mitgliedern eine Einladung auf dem Zirkularwege zukommen zu lassen, welches alle notwendigen Details enthält.

Damit ist – um 17 Uhr – der geschäftliche Teil der Versammlung geschlossen.

Der Vorsitzende begrüßt daraufhin den Tagesreferenten, Herrn Dr. Y.-R. NAVES, Genf, wissenschaftlichen Mitarbeiter der Firma Givaudan & Co., dessen Referat über «Le rôle du chimiste dans l'évolution de l'industrie des matières premières odorantes» von der Versammlung, zu der sich noch eine Anzahl von Chemiestudierenden der Universität Fribourg gesellt hat, mit größtem Interesse und Beifall aufgenommen wird[1].

Der Protokollführer:
E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt

[1] Das Referat wird in einem der nächsten Hefte der Chimia publiziert werden.

## Auswanderungsmöglichkeiten

Aus den Mitteilungen des Biga, Sektion für Arbeitskraft und Auswanderung, Bern

**Argentinien.** Die Auswanderung nach diesem Lande kann Chemikern noch immer nicht empfohlen werden. Wohl hat infolge der geänderten internationalen Beziehungen Argentiniens der Beschäftigungsgrad wieder etwas zugenommen, aber die allgemeine, überaus starke Teuerung, die Wohnungsnot und die dadurch bedingten hohen Mieten sowie die schleppende Erledigung der Einwanderungsgesuche (6–18 Monate Wartefrist), lassen einen Versuch, nach Argentinien auszuwandern, namentlich für Verheiratete, als wenig ratsam erscheinen. Auch kann ein Chemiker unter den heutigen Verhältnissen nicht damit rechnen, bald eine einigermaßen gutbezahlte Stelle zu finden.

**Australien.** Obwohl das «Commonwealth of Australia» seine Einwanderungspolitik gründlich geändert hat und heute die Einwanderung soweit fördert, daß jährlich bis zu 100000 Einwanderer zugelassen werden sollen, sind die Aussichten gerade für Chemiker sehr gering. Daran hat auch der Umstand nichts geändert, daß das Gesuch um die «Landebewilligung» *(landing permit)* und daran anschließend um das Einwanderungsvisum *(visa for admission)* nicht mehr an die Australische Gesandtschaft in Rom, sondern an das Australische Generalkonsulat in Genf (Quai Wilson 41) gerichtet werden muß. – Wohl ist das *landing monney* (der ausgewiesene Barbesitz) für Ledige von 50 auf 25 australische Pfund und für Verheiratete von 100 auf 50 australische Pfund herabgesetzt worden, aber die fortschreitende Teuerung, die große Wohnungsnot sowie die hohen Reisespesen, an welche keinerlei Vergütungen geleistet werden, sind ebenso viele Gründe, den Gedanken an eine Auswanderung nach Australien noch zurückzustellen.

**Brasilien.** Das Schwergewicht der in Entwicklung begriffenen chemischen Industrie liegt in und um Sao Paulo. Für Schweizer Chemiker bestehen da einige Möglichkeiten, nur ist festzuhalten, daß weitgehende Spezialisierung verlangt wird. Chemiker, die bereits einige Jahre Praxis hinter sich haben, können deshalb mit etwas besseren Aussichten rechnen als solche, die direkt nach Abschluß der Studien auswandern möchten. Die Lebenskosten sind im allgemeinen noch weiter angestiegen, lediglich die Wohnungsnot hat etwas nachgelassen.

**Chile.** Die schweizerisch-chilenische Vereinbarung vom 17. November 1948 über die Milderung der chilenischen Visumsvorschriften wirken sich für die nach Chile reisenden Schweizer im allgemeinen recht günstig aus. Nach wie vor aber dürfen Einwanderer, die mit dem Touristenvisum einreisen und dann trotzdem im Lande bleiben wollen, nicht mit der Nachsicht der Behörden rechnen. – Die beschränkten Arbeitsmöglichkeiten für Schweizer raten auf alle Fälle zur Vorsicht.

**Deutschland.** Während die Lebenskosten im allgemeinen Durchschnitt denen in der Schweiz sehr nahe kommen, ist das Lohnniveau noch ein weit niedrigeres als bei uns.

**Guatemala.** Auswanderungslustigen, die die Absicht haben, sich in Guatemala niederzulassen, wird dringend geraten, sich zuerst beim Schweizerischen Konsulat in Guatemala Auskunft und Rat zu holen.

**Hongkong.** Die Arbeitslöhne für Ingenieure, Techniker und Chemiker betragen je nach Alter, praktischer Erfahrung und Zivilstand HK-$ 2500–3500. Höhere Saläre werden nur bei sehr guter theoretischer Bildung und praktischer Erfahrung gewährt.

**Indonesien.** Das Einreisevisum wird durch die Indonesische Gesandtschaft in Bern erteilt. – Auch in Indonesien sind die Lebenskosten wesentlich gestiegen.

**Kolumbien.** Die unstabilen politischen und wirtschaftlichen Verhältnisse, der Arbeitsmarkt, die Einwanderungsbestimmungen und die Lohnverhältnisse lassen für Chemiker eine Auswanderung nach diesem Lande zurzeit als wenig empfehlenswert erscheinen.

**Nikaragua.** Von einer Auswanderung nach dieser größten der mittelamerikanischen Republiken ist dringend abzuraten. Das Land ist unentwickelt, das Klima ungünstig und die Lebensverhältnisse sehr gedrückte.

**Philippinen.** Die Möglichkeit, gutbezahlte Anstellungen zu finden, sind namentlich für Chemiker nach wie vor sehr beschränkt.

**Spanien.** Da in Spanien die schweizerischen akademischen Diplome nicht anerkannt werden und die Schwierigkeiten für einen Ausländer, das spanische Diplom zu erwerben, fast unüberwindlich sind, scheidet dieses Land aus den für eine Auswanderung geeigneten Gebieten von vornherein aus.

**Südafrikanische Union.** *Einreisebestimmungen.* Das Einreisevisum wird nur erteilt, wenn der zukünftige Einwanderer im Besitze eines Arbeitsvertrages ist. Aus naheliegenden Gründen können sich die ansässigen Arbeitgeber nur schwer entschließen, mit ihnen unbekannten Bewerbern verbindliche Abmachungen zu treffen. In der Regel anerkennen jedoch die Einwanderungsbehörden eine Arbeitszusicherung, die für beide Teile unverbindlich ist. – Mit der Erteilung des Einreisevisums wird gleichzeitig auch die Arbeitsbewilligung zugesichert. An diese Bewilligung ist allerdings die Bedingung geknüpft, daß der Einwanderer während mindestens drei Jahren die berufliche Tätigkeit ausübt, die er im Einreisegesuch angegeben hatte. Erst nach Ablauf dieser Frist darf er einen Berufswechsel vornehmen.

*Zollfreie Einfuhr von Umzugsgut.* Gemäß Verordnung Nr. 1821 vom 20. Juli 1951 ist der zollfreie Ansatz für die Einfuhr von persönlichen Gegenständen und Haushaltartikeln von Einwanderern in der Südafrikanischen Union auf das Doppelte erhöht worden. Jede erwachsene Person kann somit solche Gegenstände bis zum Gegenwert von £ 200.–.– (Kinder £ 100.–.–) zollfrei einführen, wobei der Totalwert für eine Familie auf einen Betrag von £ 800.–.– begrenzt ist. Als Bedingung gilt, 1. daß die in Frage stehenden Gegenstände persönliches Eigentum des Einwanderers sind und vor seiner Ankunft in diesem Lande durch ihn gebraucht wurden, 2. daß sie nicht zum Verkauf oder zu anderweitiger Veräußerung an Drittpersonen bestimmt sind, und 3. daß der Einwanderer eine entsprechende Erklärung abgibt.

**Türkei.** Da die türkischen Behörden ausländische Angehörige freier Berufe nur dann arbeiten lassen, wenn ein Stelle nicht durch einen Türken besetzt werden kann, sind die Möglichkeiten für Schweizer Chemiker sehr gering anzusetzen. Die Situation verschlimmert sich von Jahr zu Jahr, so daß die Türkei kaum noch als Auswanderungsland betrachtet werden kann.

**Venezuela.** *Arbeitsmarktlage.* Während Venezuela in den letzten Jahren eine große Zahl von Einwanderern aufnehmen konnte, hat sich seit Ende des letzten Jahres die Wirtschaftslage stark verschlechtert. Es besteht eine ausgesprochene Stokkung im Handel und namentlich auch in der Bautätigkeit, und alle Geschäftsleute klagen über den Mangel an flüssigem Geld. Überall sind große Lager vorhanden, die nur sehr langsam abgestoßen werden können. – Unter diesen Umständen befinden sich heute viele der im Jahre 1950 eingetroffenen Ausländer in einer sehr schwierigen Lage, und zahlreiche Heimschaffungen sind an der Tagesordnung. Nur ganz wenige Spezialisten und Techniker können damit rechnen, in Venezuela in kurzer Zeit Arbeit zu finden. Alle übrigen Kategorien von Einwanderern müssen sich auf ein monatelanges Suchen nach Arbeit und auf ein Auskommen in überaus primitiven Verhältnissen gefaßt machen. Zudem ist die Lebenshaltung in Venezuela nach wie vor außerordentlich teuer. Im übrigen ist die Kenntnis der spanischen Sprache ein unerläßliches Erfordernis für eine erfolgreiche Tätigkeit in Venezuela.

**Vereinigte Staaten.** *Arztatteste für das Einwanderungsvisum.* Es ist darauf hinzuweisen, daß die ärztlichen Untersuchungen

der Vertrauensärzte der amerikanischen Konsulate keine Gewähr für die sichere Zulassung der Einreise nach den USA bieten. Die Einwanderungsbehörden haben vielmehr das Recht, jeden Einwanderer einer nochmaligen ärztlichen Untersuchung zu unterziehen. Sofern der Einwanderer tuberkuloseverdächtig erscheint, können diese Untersuchungen sehr zeitraubend sein. Der für den Entscheid zuständige Gesundheitsdienst hat sich an die entsprechenden Bestimmungen zu halten, in denen auch die Dauer der Tuberkuloseuntersuchungen festgelegt ist.

Über die Bedingungen für die Erteilung eines Treaty Trader's Visa (Visum für Beauftragte von Schweizer Firmen) können wir folgendes bekanntgeben: Dieses Visum wird seit dem 10. Oktober 1950 wieder für eine unbegrenzte Zeit erteilt, d. h. solange, als die gesetzlichen Erfordernisse dafür tatsächlich erfüllt sind. Der betreffende Ausländer hat lediglich dem zuständigen Immigration District Director jährlich auf besonderem Formular (Form I-126) eine Meldung zu erstatten, daß er wirklich immer noch die Bedingungen für dieses Visum erfüllt.

1. Der Gesuchsteller muß Bürger eines Staates sein, der im Zeitpunkt des Visumgesuches einen gültigen Handelsvertrag mit den USA besitzt. Diese Bedingung ist für einen Schweizerbürger erfüllt, solange der im Jahre 1850 abgeschlossene amerikanisch-schweizerische Freundschafts- und Niederlassungsvertrag in Kraft ist.
2. Der Gesuchsteller hat im Handel zwischen den USA und seinem Heimatstaat zur Hauptsache beschäftigt zu sein. Für die Beurteilung der Erfüllung dieser Voraussetzung wird nicht so sehr auf den Geldwert als auf den Umfang der Handelstätigkeit als solche abgestellt.
3. Der Gesuchsteller hat alle weitern üblichen Bedingungen für ein USA-Visum zu erfüllen.

Gegenüber dem Quota-Einwanderungsvisum hat das Treaty Trader's Visa den Nachteil, daß der Inhaber eines solchen Visums nicht als Einwanderer betrachtet wird und deshalb auch nicht amerikanischer Bürger werden kann. Er kann sich auch keinen *permit to re-enter* beschaffen und darf auch nur eine Tätigkeit ausüben, die unter den Begriff *international trade* fällt. Der wichtigste Vorteil gegenüber dem Quota-Einwanderungsvisum ist, daß der Ausländer nicht vom Stand des Einwanderungskontingentes *(immigration quota)* abhängig ist und daher auch keine Zeit mit dem Warten auf eine Quota-Nummer zu verlieren hat.

Alle in den USA sich aufhaltenden Ausländer männlichen Geschlechts, die im Alter von 18 bis 26 Jahren stehen oder die in irgendeiner Zeitspanne seit 1948 in diese Altersklasse gehörten, haben sich innerhalb von sechs Monaten nach ihrer Einreise in die USA persönlich beim «Local Draft Board» zu melden und sich gemäß den amerikanischen Rekrutierungsvorschriften registrieren zu lassen.

Gemäß einem am 19. Juni 1951 vom amerikanischen Präsidenten unterzeichneten Gesetz (Public Law 51—82nd Congress) sind grundsätzlich militärdienstpflichtig:

I. Alle im Alter von 18 ½ bis 26 Jahren stehenden und zum dauernden Aufenthalt in den USA zugelassenen Ausländer, d. h. alle Inhaber von Einwanderungsvisa.
2. Alle Ausländer im Alter von 18 ½ bis 26 Jahren, die zu einem anderen als einem dauernden Aufenthalt in den Vereinigten Staaten zugelassen worden sind (d. h. alle Inhaber von *visitor's visa, student visa, treaty trader visa)*, die sich ein Jahr oder länger in den USA aufhalten.

Gemäß § 1622 der Ausführungsbestimmungen haben Ausländer, die unter dem Schutz eines Staatsvertrages von der Militärdienstleistung in der USA-Armee befreit sind, die Möglichkeit, sich in die Rekrutierungsklasse IV-C einteilen zu lassen. Die Rekrutierungsklasse IV-C ist bisher nicht zur aktiven Militärdienstleistung aufgeboten worden. – Schweizerbürger, die sich in die Rekrutierungsklasse IV-C einteilen lassen möchten, können sich auf Artikel II, Absatz I, des Freundschaftsvertrages zwischen der Schweizerischen Eidgenossenschaft und den Vereinigten Staaten vom 25. November 1850 (veröffentlicht in der Amtlichen Sammlung der Bundesgesetze und Verordnungen, Band V, 1857, S. 202) berufen, der vorsieht, daß Bürger des einen vertragschließenden Staates nicht zur aktiven Militärdienstleistung im anderen vertragschließenden Staat herangezogen werden können. – Schweizerbürger, die auf Grund der erwähnten Bestimmungen die Einteilung in die Rekrutierungsklasse IV-C verlangt haben und die in eine andere als diese Klasse eingeteilt worden sind, können, soweit sie noch nicht im Besitz der *first papers* sind, die Schweizerische Gesandtschaft in Washington 8, D. C. (2900, Cathedral Avenue N. W.) bitten, zu ihren Gunsten beim Selective Service System zu intervenieren und ihre Einteilung in Klasse IV-C zu verlangen.

*Arbeitsmöglichkeiten und Lebensverhältnisse in Nordkalifornien.* Seit Jahren ist in den USA eine starke Wanderungsbewegung nach den Weststaaten, insbesondere Kalifornien, zu beobachten. – Der Beschäftigungsgrad weist seit längerer Zeit in allen Wirtschaftszweigen Rekordzahlen auf. In absehbarer Zeit wird damit gerechnet, daß Industrien, welche für die Landesverteidigung arbeiten, noch mehr Personal einstellen, währenddem andere ihre Produktion werden umstellen oder wegen der Minderzuteilung der für die Rüstungsindustrie bestimmten Rohmaterialien einschränken müssen.

## Neue Mitglieder

Denervaud Marcel Dr., Güterstraße 277, Basel
Gunst Raymond Dr., Hasenrainstraße 33, Binningen BL
Häfeli Robert J. D., Albisstraße 155, Zürich 38
Hirschi Theo Dr., Visp VS
Hofer Kurt, dipl. Chem., Schönaustraße 24, Neuewelt
Hölzle Kurt Dr., Hermann-Suter-Straße 4, Basel
Kläui Heinrich Dr., Burgstraße 1, Riehen BS
Molnar Ferenc Dr., Postfach 112, Nyon
Nußbaum-Pfanner Elisabeth Dr., Asylstraße 64, Zürich 30
Riklin Rudolf Dr., Ackermannstraße 10, Zürich 44
Rissi Erwin, stud. chem., Splendid Hotel, 54, Rue Fondary, Paris 15e
Rometsch Rudolf Dr., Mühlestiegrain 16, Riehen BS
Schindler Karl Dr., Rehalpstraße 45, Zürich 8
Simon Hermann Dr., Holeestraße 131, Basel
Spahn Paul, dipl. Chem., 9, rue du Général Leclerc, Gaillon (France)
Sterchi Max R. Dr., Enzenbühlstraße 40, Zürich 8
Suenderhauf Hermann Erich Charles Dr., Blumenweg 1, Am Freudenberg, Bad Ragaz
Theiler Carl Richard Dr., Sonneggstraße 39, Zürich 6
Wirth Peter, dipl. Chem., Gstaltenrainweg 3, Basel

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

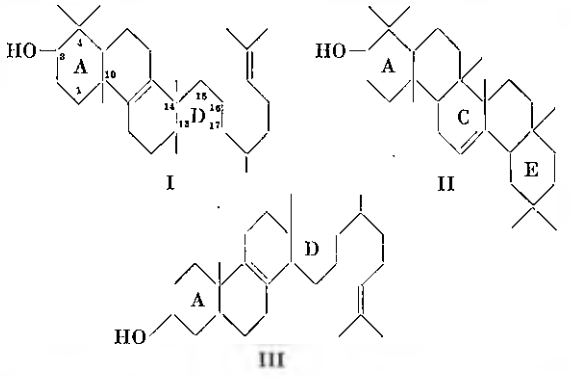
## Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

### Société Suisse de Chimie

Assemblée d'hiver à Fribourg, 24 février 1952

O. Jeger, W. Voser und M. V. Mijović (Zürich), *Zur Konstitution des Lanostadienols*

Im Verlaufe der letzten beiden Jahre ist es gelungen, die Konstitution des tetrazyklischen, zweifach ungesättigten, sekundären Alkohols Lanostadienol $C_{30}H_{50}O$ (I) weitgehend aufzuklären. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Lanostadienol (I) eine nahe strukturelle Verwandtschaft zu den pentazyklischen Triterpenen einerseits (vgl. die Formel II des $\beta$-Amyrins) und zu den Steroiden anderseits (vgl. die Formel III des Zymosterins) besitzt und eine Stellung zwischen diesen beiden großen Gruppen alizyklischer Naturstoffe einnimmt.



In der Formel I für Lanostadienol konnten eindeutig bewiesen werden:

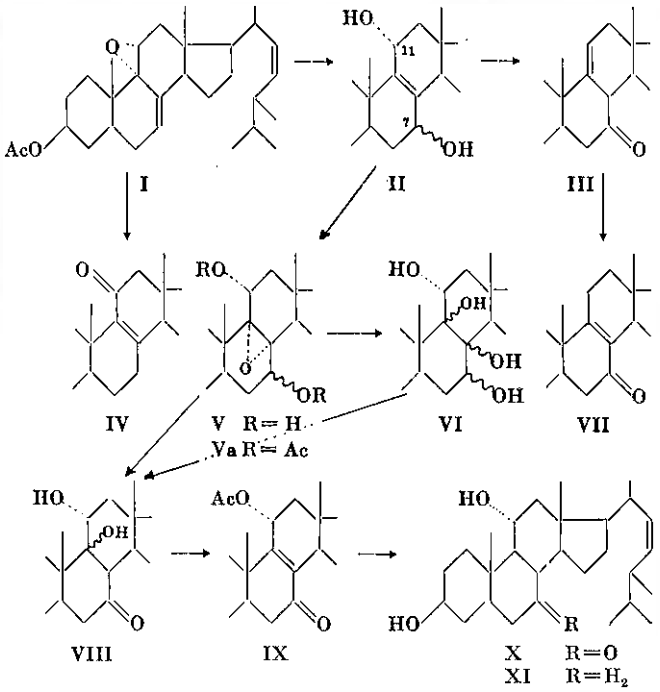
a) das Cyclopentano-perhydro-phenanthren-Ringsystem,
b) die Konstitution der langen Seitenkette,
c) die Lage der beiden Doppelbindungen,
d) die Stellung des Hydroxyls am C-Atom 3,
e) die Lage der beiden Methylgruppen am C-Atom 4 im Ring A.

Noch nicht eindeutig bewiesen sind die Haftstellen der Methylgruppen an den C-Atomen 10, 13 und 14 sowie der Isooctyliden-Seitenkette im Ring D am C-Atom 17. Es wird daher das Ziel weiterer Versuche sein, diese der Formel I noch anhaftenden Unsicherheiten zu beheben. Autoreferat

H. Heusser, R. Anliker, K. Eichenberger und O. Jeger (Zürich), *Zur Synthese von 11-Keto-Steroiden*

Die milde Oxydation von $\Delta^{7,8;\ 9,11;\ 22,23}$-3$\beta$-Acetoxy-ergostatrien mit Persäuren liefert ein Oxyd ($C_{30}H_{40}O_3$), welches eine wichtige Zwischenstufe in der Synthese von 11-Keto- bzw. 11-Oxy-Steroiden darstellt[1,2,3]. Auf Grund der folgenden Umsetzungen wird diesem Oxyd die Konstitution eines $\Delta^{7,8}$-9,11-Oxido-Steroids I zugeschrieben.

Die Isomerisierung der Verbindung I mit Bortrifluorid-Äther-Komplex oder wasserfreiem Ferrichlorid in absolutem Benzol, führt zum $\alpha,\beta$-ungesättigten 11-Keton IV[2], während die vorsichtige Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure die $\Delta^{8,9}$-7,11-Dioxy-Verbindung II liefert[1,2]. Das En-diol II konnte nun stufenweise über das $\beta,\gamma$-ungesättigte Keton III (Smp. 176 bis 177°; $[\alpha]_D = -58°$, in $CHCl_3$) in das mit IV isomere, bereits bekannte[4,2] $\Delta^{8,9}$-7-Keton VII umgewandelt werden.



Das En-diol II reagiert mit Phtalmonopersäure in absoluter Lösung unter Ausbildung des ditertiären Oxyds V (Smp. 147 bis 148°; $[\alpha]_D = +16°$, in $CHCl_3$), welches ein 3,7,11-Triacetat Va (Smp. 157–158°; $[\alpha]_D$ + 6°, in $CHCl_3$) liefert. Das Oxyd V läßt sich hydrolytisch aufspalten, wobei das Tetrol VI (Smp. 247–248°; $[\alpha]_D = +8°$, in $CHCl_3$) entsteht. Durch Behandlung mit Bortrifluorid-Äther-Komplex in Benzol oder Bromwasserstoff in Eisessig läßt sich das Oxyd V zum 7-Keto-9,11-glykol VIII[3] (Smp. 268–269°; $[\alpha]_D$ – 62°, in $CHCl_3$) isomerisieren. Diese Verbindung (VIII) ist auch aus dem Tetrol VI zugänglich. Die Dehydratisierung des Keto-glykols VIII mit Alkali liefert nach erfolgter Acetylierung das $\Delta^{8,9}$-11$\alpha$-Acetoxy-7-keton IX[3] (Smp. 184–185°; $[\alpha]_D = +12°$, in $CHCl_3$). Die selektive Hydrierung dieser Verbindung mit Platin als Katalysator in schwach alkalischer Lösung führt unter gleichzeitiger Verseifung der Estergruppierungen an $C_3$ und $C_{11}$ zum $\Delta^{22,23}$-3$\beta$,11$\alpha$-Dioxy-7-keto-ergosten X (Smp. 203–205°; $[\alpha]_D = -74°$, in $CHCl_3$). Die Reduktion des 7-Ketons X nach Wolff-Kishner liefert $\Delta^{22,23}$-3$\beta$, 11$\alpha$-Dioxy-ergosten XI (Smp. 155–156°; $[\alpha]_D = -16°$, in $CHCl_3$; 3$\beta$,11$\alpha$-Diacetat, Smp. 127–128°; $[\alpha]_D = -33°$ in $CHCl_3$). Autoreferat

[1] E. M. Chamberlin, W. V. Ruyle, A. E. Erickson, J. M. Chemerda, L. M. Alminosa, R. L. Erickson, G. E. Sita und M. Tishler, Amer. Chem. Soc. *73*, 2396 (1951).

[2] H. Heusser, K. Eichenberger, P. Kurath, H. R. Dällenbach und O. Jeger, Helv. Chim. Acta *34*, 2106 (1951).

[3] R. C. Anderson, R. Budziarek, G. T. Newbold, R. Stevenson und F. S. Spring, Chem. Ind. *1951*, 1035.

[4] H. E. Stavely und G. N. Bollenback, Amer. Chem. Soc. *65*, 1285, 1290 (1943).

K. Hoffmann (Basel), *Eine Reihe neuer Piperidinderivate*

Ausgehend von disubstituierten Essigsäurenitrilen oder auch -estern gelingt es leicht, mittels einer Michael-Kondensation mit Acrylnitril bzw. Acrylsäureester und nachfolgender Verseifung und Ringschluß zu 3,3-disubstituierten 2,6-Dioxopiperidin-Derivaten zu gelangen. Die 3-Alkyl-3-phenyl-2,6-dioxo-piperidine weisen antikonvulsive Eigenschaften auf, während z. B. 3-Diäthylaminoäthyl-3-phenyl-2,6-dioxopiperidin stark atropinartig wirkt. Zum Vergleich wurden einige Monooxo-Derivate sowie entsprechende Pyrrolidin- und Hexamethylenimin-Verbindungen hergestellt. Autoreferat

ED. H. FISCHER (Genève), *Propriétés de la phosphorylase de pomme de terre*

Dans un travail récemment paru[1] sur la dégradation arsénolytique de l'amidon, une inhibition de l'enzyme par le glucose libéré au cours de la réaction avait été signalée. Cette inhibition a été étudiée[2] en fonction des deux substrats qui participent à la réaction suivante:

$$\text{glucose-1-phosphate} + \text{polysaccharide } (n) \xrightleftharpoons{\text{phosphorylase}} \text{polysaccharide } (n+1) + \text{phosphate}$$

où $n$ représente le nombre de restes de glucose formant le polysaccharide.

Nous avons constaté que l'inhibition est du type compétitif par rapport au glucose-1-phosphate, et non compétitif par rapport au polysaccharide. Ceci, et le fait que l'affinité de l'enzyme pour chacun des substrats est indépendante de la concentration de l'autre indique qu'ils se combinent tous deux directement à l'enzyme par deux centres actifs nettement distincts.

A 20 °C, *p*H 6,4, la constante de dissociation du complexe enzyme-glucose $K_{E\text{-}gluc} = 18$ g/l ($1 \cdot 10^{-1}$ mole/l) et la constante de dissociation apparente du complexe enzyme-glucose-1-phosphate (constante de MICHAELIS) $K_{E\text{-}gluc\text{-}1\text{-}P} = 9$ g/l ($2{,}42 \cdot 10^{-2}$ mole/l).

Les constantes de MICHAELIS des complexes enzyme-polysaccharide varient par contre considérablement suivant la nature du substrat. De plus, comme l'affinité de l'enzyme dépend en partie de la longueur des chaines du polysaccharide, elle peut varier au cours même de la réaction (effet particulièrement net avec le glycogène). Les valeurs suivantes ont été trouvées:

$K_{E\text{-glycogène}}$ $\sim \infty$ après 5 min de réaction
$= 6{,}2$ g/l après 10 min
$= 3{,}8$ g/l après 30 min
$K_{E\text{-amylopectine de waxy-maïs}} = 1$ à 0,5 g/l
$K_{E\text{-amidon de pomme de terre}} = 0{,}6$ à 0,2 g/l

Comme la phosphorylase purifiée de *jack bean*[3], la phosphorylase de pomme de terre pure ne dégrade pratiquement pas le glycogène.

Enfin, lors de la dégradation phosphorylatique de l'amidon, bien que la vitesse de réaction soit plus grande en présence de phosphate qu'en présence d'arséniate, les constantes de MICHAELIS de l'enzyme pour ces deux anions sont identiques:

$$K_{E\text{-}PO_4} = K_{E\text{-}AsO_4} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

Un méchanisme de réaction a été proposé. Autoreféré

[1] KURT H. MEYER, R. M. WEIL et ED. H. FISCHER, Helv. Chim. Acta *35*, 247 (1952).

[2] Avec la collaboration de M. R. M. WEIL et de Mlle O. DUPONT.

[3] SUMNER et SOMERS, *Enzymes*, p. 124, Academic Press, New York 1947.

J. SOLMS (Zürich), *Über die Kinetik der alkalischen Verseifung hochpolymerer Ester*

Die Kinetik der alkalischen Verseifung zahlreicher Ester hochpolymerer Säuren folgt nicht der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung. Diese Abweichung wurde am Beispiel verschiedener Ester der Polygalacturonsäure und verwandter Verbindungen untersucht. In Tab. 1 sind die Reaktionskonstanten der untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Die Stabilität der Ester wurde durch Verseifung mit Natronlauge bei verschiedenen Konzentrationen und 28 °C ermittelt. Ferner wurde der Einfluß von Neutralsalzzusatz (0,1-n NaCl) auf die Reaktionsgeschwindigkeit geprüft. Eine Beschleunigung der Verseifung wurde als positiver Neutralsalzeffekt vermerkt.

*Tab. 1.* Alkalische Verseifung von Polygalacturonsäureestern und strukturverwandten Verbindungen

| | Reaktionskonstante $k$ milliäq.$^{-1}$ sec$^{-1}$ | Neutralsalzeffekt |
|---|---|---|
| Galacturonsäuremethylester . . | 7,44 | keiner |
| Polygalacturonsäuremethylester | variabel (0,65–0,02) | positiv |
| Polygalacturonsäureacetylester . | 0,036 | positiv |
| Galactomannanacetylester . . . | 0,342 | keiner |

Die Verseifung des monomeren Galacturonsäuremethylesters folgt den Reaktionsgesetzen. Beim Polygalacturonsäuremethylester wird hingegen mit fortschreitender Reaktion eine Abnahme der «Reaktionskonstante» festgestellt. Dieses Verhalten wird auf eine steigende negative Aufladung des Fadenmolekels während der Reaktion zurückgeführt, da freie $COO^-Na^+$-Gruppen gebildet werden. Bei der Verseifung von Polygalacturonsäureacetylester bleibt die Aufladung der Fadenmolekeln konstant, da an ihnen ungeladene Hydroxylgruppen entstehen; die Verseifung folgt daher den Reaktionsgesetzen. Wegen der hohen Aufladung der Fadenmolekel, bedingt durch die zahlreichen freien Carboxylgruppen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit gering. Der strukturverwandte Galactomannanacetylester besitzt keine aufladenden Gruppen. Die Verseifung erfolgt hier mit bedeutend höherer Geschwindigkeit.

Bei der Verseifung negativ aufgeladener Estermolekeln kann ein positiver Neutralsalzeffekt beobachtet werden, da ein Neutralsalzzusatz das elektrokinetische Teilchenpotential der Estermolekeln vermindert.

Aus den Beobachtungen, daß die alkalische Verseifung durch die negative Aufladung der Estermolekeln verlangsamt wird, scheint hervorzugehen, daß die negativen Ladungen auf den Fadenmolekeln nicht als streng lokalisiert betrachtet werden können. Autoreferat

F. GRÜN und H. BRAUN (Basel), *Bestimmung von Diffusionskonstante und Verteilungskoeffizient in ein und demselben Versuch*

Das Kombinieren der Resultate von Permeations- und Verteilungsversuchen bietet eine Möglichkeit zur Bestimmung von Diffusionskonstanten, insbesondere dann, wenn das Diffusionsmedium in Membranform gebracht werden kann, z. B. also bei hochmolekularen Materialien. Leider sind aber so zur Bestimmung *einer* Diffusionskonstanten offenbar stets *zwei* Versuche nötig; der Verteilungsversuch ist dabei bei diffundierenden Substanzen mit großen Molekülen lästig und zeitraubend, manchmal so sehr, daß das an sich einfache Verfahren praktisch nicht mehr anwendbar ist.

Eine Methode, die diesen Nachteil vermeidet und die direkte Bestimmung der Diffusionskonstante von Membranen ermöglicht, ist vor einiger Zeit von DAYNES angegeben und von ihm selbst und anderen verwendet worden, um die Diffusionskonstanten von Gasen, also von Substanzen mit kleinen Molekülen, zu bestimmen. Das Verfahren beruht darauf, die Entwicklung des Substanzdurchtritts durch die Membran zeitlich zu verfolgen; aus der Schnelligkeit, mit der sich der stationäre Zustand einstellt, kann man direkt die Größe der Diffusionskonstanten errechnen. Die gesonderte Bestimmung des Verteilungskoeffizienten wird dadurch überflüssig, ja, umgekehrt: man erhält nebenbei noch den Wert der Permeabilität und somit auch den Verteilungskoeffizienten aus demselben Versuch.

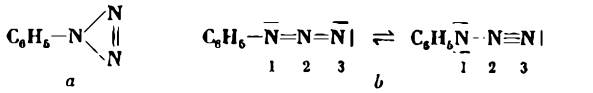
Es zeigt sich nun, daß man nach diesem Prinzip besonders gut auch die Diffusion von Substanzen mit größeren Molekülen untersuchen kann; man hat dabei das Verfahren nur insofern zu modifizieren, als man die Substanzen als *Lösungen* verwendet, wodurch gleichzeitig die Durchführung der Versuche besonders einfach wird. Auch die Größenordnung der Effekte erweist sich als günstig; man kann die Größe des Substanzdurchtritts in vielen Fällen sehr bequem kolorimetrisch bestimmen.

Die Prüfung der Methode am System p-Nitrophenol/Kautschuk ergab gut reproduzierbare Werte, ebenso eine Bestätigung der Richtigkeit der für das ganze Verfahren grundlegenden Formeln. In Angriff genommen sind Versuche zum Studium der Beziehungen zwischen Diffusionsverhalten und chemischer Natur der diffundierenden Substanzen, weiter solche an gequollenen Membranen und an «Flüssigkeitsmembranen».

Autoreferat

K. CLUSIUS und H. R. WEISSER (Zürich), *Reaktionen mit schwerem Stickstoff (Konstitution von Phenylazid)*

Von den für das Phenylazid vorgeschlagenen Formeln



*a* *b*

konnte mit Hilfe von $^{15}N$ die Kettenformel *b* bewiesen werden. Das markierte Phenylazid wurde durch Diazotierung von gewöhnlichem Phenylhydrazin (0,37 % $^{15}N$) mit $Na^{15}NO_2$ (2,50 % $^{15}N$) gewonnen. Führt man solches Phenylazid mit Phenylmagnesiumbromid in Diazoamidobenzol

$$C_6H_5-N=N-NH-C_6H_5$$
$$1\ \ 2\ \ 3$$

über und reduziert dieses schließlich zu Anilin (Stickstoffatome 1 und 3) und Ammoniak (Stickstoffatom 2), so läßt die Isotopenanalyse der Spaltprodukte einen sicheren Schluß auf die Konstitution des Phenylazids zu. Der Vergleich der gefundenen Resultate mit den für die beiden Formeln berechneten ergibt eindeutig die Kettenformel. Autoreferat

J. M. DUNOYER (Paris), *Diagrammes* DEBYE-SCHERRER *de corps cristallisant a base température; application aux alcools*

L'étude des structures cristallines des corps liquides à la température ambiante et se solidifiant à une température notablement inférieure au zéro centigrade, avait fait l'objet d'un nombre très réduit de travaux jusqu'à il y a peu d'années. Actuellement ces questions sont l'objet d'un engouement qui nous fait assister à une rapide croissance de la documentation dans ce domaine.

Les expériences que nous décrivons ont été entreprises par la méthode radiocristallographique de DEBYE-SCHERRER, la description de l'appareillage que nous avons construit à cet effet fait l'objet d'un autre mémoire[1].

Nos premières expériences ont porté sur le méthanol solide. L'existence d'un point de transition dans l'état du solide à −114 °C avait déjà été mis en évidence par l'étude de la variation de la chaleur spécifique et de la constante diélectrique en fonction de la température. Ces résultats ont été confirmés par les nôtres.

1° Les diagrammes d'échantillons portés à une température comprise entre −99 °C et −114 °C font voir un système de raies attribuables à une structure hexagonale compacte dont les dimensions de la maille sont:

$$c/a = 1{,}63 \quad a = 4{,}44 \pm 0{,}04\ \text{Å} \quad c = 7{,}25 \pm 0{,}05\ \text{Å}$$

2° Au-dessous de −114 °C de nouveaux anneaux de diffraction apparaissent. Il est difficile de préciser actuellement à quelle structure ils se rattachent. Les anneaux de la première structure subsistent cependant affaiblis[2].

Nous avons étudié ensuite l'octanol qui se solidifie à −17 °C.

1° Entre −19 °C et −25 °C il apparaît quatre raies fines correspondant à de grandes distances réticulaires. Le système auquel elles correspondent n'est pas identifiable par la méthode DEBYE-SCHERRER.

2° Entre −25 °C et −60 °C, le diagramme présente 11 raies fortes attribuables à un système hexagonal compact. Les dimensions de la maille sont:

$$c/a = 1{,}63 \quad a = 4{,}46\ \text{Å} \quad c = 7{,}28\ \text{Å}$$

L'arrangement de molécules à huit atomes de carbone dans une telle maille est d'ailleurs peu compréhensible.

3° Au dessous de −60°, la structure hexagonale disparaît et seule subsiste une structure identique à celle trouvée au paragraphe 1[3].

Autoréféré

[1] Bulletin de la Société francaise de minéralogie et cristallographie.

[2] B. DREYFUS et J. M. DUNOYER, C. R. Acad. Sci. *234*, 320 (1952).

[3] J. M. DUNOYER, C. R. Acad. Sci. *233*, 41 (1951).

M. R. VIALLARD (Paris), *L'organisation intermoléculaire dans le méthanol solide et liquide*

Jusqu'à ces derniers temps les données radio-cristallographiques relatives au méthanol concernaient uniquement l'état liquide. A la suite des travaux de STEWART et MORROW[1], puis de WARREN[2], ZACHARIASEN[3] considère le méthanol liquide comme constitué d'assemblages temporaires, tels qu'une molécule centrale soit reliée par des liaisons O–H...O relativement courtes (2,7 Å environ) à deux autres molécules disposées dans un angle solide d'environ $2\pi$, tandis que le nombre de molécules s'approchant dans l'angle solide complémentaire, à une distance caractéristique du voisinage des groupes méthyle (4 Å environ), peut s'élever à 6.

HARVEY[4], en 1938, confirme ce schéma à partir du diagramme obtenu à −75 °C, en montrant d'autre part que les effets d'interférence moléculaire sont d'autant plus importants que l'on se rapproche davantage de l'état solide.

Or, BERNAL et FOWLER ont montré que, dans le cas de l'eau, il existe un rapport étroit entre la structure du liquide au voisinage du point de congélation et celle du solide.

Il était donc intéressant de disposer de données sur la structure du méthanol à l'état solide. Les résultats récemment publiés par B. DREYFUS-ALAIN et J. M. DUNOYER[5] permettent de proposer un modèle compatible avec la structure caractérisée entre le point de fusion et le point de transition[6]. Cette structure, du type hexagonal compact, résulte d'un double assemblage de molécules, comportant un premier réseau à symétrie hexagonale constitué par des molécules parallèles orientées dans le même sens, et un deuxième réseau analogue dont les molécules sont orientées dans le sens inverse. A travers le réseau, les molécules sont associées à la fois par forces VAN DER WAALS en ce qui concerne les $CH_3$ et par liaisons hydrogène en ce qui concerne les OH. Elles constituent ainsi des enchaînements dont les maillons voisins sont disposés dans des plans parallèles à la direction de l'axe de symétrie et faisant entre eux des angles de 120°. Chaque OH disposant de trois positions distribuées symétriquement alors que chaque oxygène ne peut participer qu'à deux liaisons hydrogène, la symétrie trouvée pour le réseau doit avoir un caractère statistique. En admettant en première approximation que l'axe de symétrie se confonde avec la direction de valence CO, et en négligeant les perturbations dues au défaut de symétrie provenant des OH, on calcule pour la distance O–H...O une valeur de l'ordre de 2,65 Å, en utilisant les données habituelles sur la molécule $CH_3OH$, ou de 2,84 Å, avec les données plus récentes de D. G. BURKARDT et DENNISON[7]. La distance entre carbones méthyliques voisins appartenant à un ensemble de molécules de même orientation est de 4,44 Å. On trouve une valeur un peu différente dans le cas de molécules d'orientation inverse.

Si le modèle proposé peut être étendu à la structure du liquide, il doit en résulter que le schéma de ZACHARIASEN, qui

[1] G. W. STEWART et R. M. MORROW, Physic. Rev. *30*, 232 (1927).

[2] WARREN, Physic. Rev. *44*, 969 (1933).

[3] W. H. ZACHARIASEN, J. Chem. Physics *3*, 158 (1935).

[4] G. G. HARVEY, J. Chem. Physics 6, 111 (1938).

[5] B. DREYFUS-ALAIN et J. M. DUNOYER, C. R. Acad. Sci. *234*, 320 (1952).

[6] B. DREYFUS-ALAIN et R. VIALLARD, C. R. Acad. Sci. *234*, 536 (1952).

[7] D. G. BURKARDT et D. M. DENNISON, Physic. Rev. *84*, 408 (1951).

n'attribue que deux voisines à chaque extrémité OH d'une molécule, ne fournit pas une représentation suffisamment exacte de l'organisation intermoléculaire du méthanol liquide.

Autoréféré

J. EGGERT (Zürich), *Sensitometrischer Querschnitt durch die Photolaboratorien der Schweiz* (nach Versuchen von R. HILTPOLD)

Die berichteten Versuche bilden einen kleinen Teil einer umfangreicheren Untersuchung über das korrelative Verhältnis der mit normierten Methoden zur Bestimmung der Lichtempfindlichkeit photographischer Negativschichten ermittelten Empfindlichkeitsangaben einerseits, zur «Praktischen Empfindlichkeit» andererseits. Was nachfolgend zur Sprache kommt, betrifft den Vergleich von zwei Negativeigenschaften, wie sie beobachtet wurden, wenn die Schichten einmal im Institutslaboratorium nach drei verschiedenen, von bekannten Firmen empfohlenen Rezepten, und das andere Mal von 24 größeren Schweizer Photolaboratorien entwickelt wurden. Das photographische Material wurde von den Firmen: Agfa, Ansco, Ferrania, Gevaert, Kodak und Perutz zur Verfügung gestellt. Für alle Versuche wurden auf die verwendeten sechs Rollfilm- und sechs Kleinbildfilmsorten dieselben stufenförmig dosierten Belichtungen mit einer normierten Tageslichtquelle unter Benutzung eines Stufenkeils kopiert, so daß anhand der nach dem Entwickeln der Schichten aufgezeichneten Schwärzungskurven einerseits die maximalen Neigungen jener Kurven ($\gamma$-Werte), andererseits mit Hilfe des Kriteriums $S = 0{,}1$ über Schleier die erzielten Empfindlichkeiten abgelesen werden konnten. Die $\gamma$-Werte wurden für die im Institut entwickelten und für die von den Photolaboratorien verarbeiteten Schichten zu Häufigkeitskurven vereinigt. Sie weichen insofern voneinander ab, als die Streubreite der ersten Kurve, trotz Berücksichtigung von sechs Filmsorten und drei Entwicklungsmethoden (insgesamt 54 Filme) wesentlich schmäler ist als die der zweiten; 90 % der Werte liegen im ersten Fall zwischen $\gamma = 0{,}45$ und $\gamma = 1{,}15$, im zweiten Fall zwischen $\gamma = 0{,}4$ und $\gamma = 1{,}5$. Die Maxima der beiden Glockenkurven sind entsprechend verschieden hoch; die mittleren Werte für $\gamma$ betragen: $\gamma_1 = 0{,}74$ und $\gamma_2 = 0{,}95$. Überraschend ist die Tatsache, daß die für die Schweizer Photolaboratorien im Sommer 1950 aufgenommene Kurve mit einer entsprechenden nahezu zusammenfällt, die im Sommer 1939 bei einem analogen Querschnittversuch in Deutschland ermittelt wurde. Ähnliches gilt für die beobachteten Empfindlichkeiten. Mit zwei Ausnahmen liegen die Empfindlichkeiten für die Institutsentwicklung bei allen zwölf Filmarten höher als bei der Arbeitsweise der Photolaboratorien, die gewissermaßen aus den Schichten an Empfindlichkeit weniger «herausholen». Aus beiden Tatsachen folgt, daß die Photolaboratorien des Handels nicht ganz so einheitlich und so günstig arbeiten und wohl auch nicht arbeiten können, wie es bei den Versuchen im Institutslaboratorium möglich war. Der Hauptgrund ist der, daß die Praxis die Entwicklerlösungen weit stärker ausnützen muß, um rationell arbeiten zu können. Autoreferat

W. GROSSMANN und J. EGGERT (Zürich), *Das Auflösungsvermögen der Farbentwicklungsschichten des Handels*

In den gegenwärtig im Handel befindlichen Farbfilmen wird bei der Entwicklung in den drei Schichten gleichzeitig mit dem Silberbild ein Farbstoffbild entwickelt. Durch experimentelle Bestimmung des Auflösungsvermögens der einzelnen Schichten in 14 verschiedenen Filmsorten (Agfacolor-Umkehr-, Negativ- und Positivfilm, Ansco-Color-Umkehrfilm, Du Pont-Color-Positivfilm, Eastmancolor-Negativ- und Positivfilm, Ektachrom-Kunstlicht- und Tageslichtfilm, Ferraniacolor-Negativfilm, Gevacolor-Umkehrfilm, Ilford-Color-Film, Kodachrom-Film, Telcolor-Negativfilm) konnte nachgewiesen werden, daß die Schärfe der Farbbilder weitgehend durch den physikalischen Aufbau des Filmes bestimmt wird, da die Lichtstreuung beim Durchgang durch die Silberbromidschichten eine gewisse Unschärfe in den unteren Schichten verursacht. Nur in der obersten Schicht sind andere Faktoren für das Auflösungsvermögen bestimmend. Trägt man den Abstand zweier eben noch getrennt abgebildeter Linien (in $\mu$) in Abhängigkeit vom Abstand (in $\mu$) der Meßstelle von der Filmoberfläche auf, so erhält man für die drei Schichten der 14 Filmsorten, also für 42 Meßpunkte, einen nahezu geradlinigen Verlauf, der auch das farbstofffreie Silberbild enthält. Eine Ausnahme (Eastmancolor-Positiv) läßt sich deuten. Autoreferat

J. EGGERT und B. KOCH (Zürich), *Das Lichtstreuungsvermögen flüssiger und trockener Silberhalogenidsuspensionen*

Bestimmt man die Schwärzung einer photographischen Schicht nicht in diffusem Licht ($S^{\#}$), sondern in parallelem ($S^{\parallel}$), so ergibt sich infolge der Streuung des Lichtes durch die Silberteilchen ein größerer Wert für die Schwärzung ($S^{\parallel} > S^{\#}$), worauf zuerst CALLIER hinwies. Das Verhältnis der beiden Größen wächst mit steigender Größe der Silberteilchen. Für *un*entwickelte photographische Schichten läßt sich entsprechend eine analog gemessene Größe $T^{\parallel}$ [Trübung im parallelen Licht: $T^{\parallel} = \lg (J_0^{\parallel}/J^{\parallel})$] definieren, die folgende Eigenschaften besitzt:

1. Die Trübung $T^{\parallel}$ einer bestimmten flüssigen oder als Schicht eingetrockneten Silberbromid-Gelatineemulsionsart ist proportional der AgBr-Konzentration des Systems (entsprechend mg Ag/cm²).

2. Für eine bestimmte konstante Konzentration hängt die Trübung $T^{\parallel}$ von der mittleren Teilchengröße $d$ der vorliegenden Emulsion ab; $T^{\parallel}$ wächst zunächst mit $d$ von submikroskopischen Dimensionen bis zu einem Maximum, bei dem die Teilchen etwa die Größe von Lichtwellenlänge besitzen, um für noch größere Teilchen erheblich abzunehmen.

3. Für kurzwelliges Meßlicht (450 m$\mu$) liegt das Maximum für $T^{\parallel}$ bei kleineren $d$-Werten und bei höheren $T^{\parallel}$-Werten als für langwelliges Meßlicht (600 m$\mu$).

4. Vergleicht man die $T^{\parallel}$-Werte, die die 7 cm dicke Schicht einer flüssigen Emulsion liefert, mit denen, die die gleiche Emulsion in eingetrocknetem Zustand aufweist, also in Gestalt einer 30 $\mu$ dicken Schicht, so ergeben sich nur geringfügige Unterschiede (5 bis 30 %, zunehmend mit abnehmender Teilchengröße).

5. Ähnliche Verhältnisse wie bei AgBr-Teilchen finden sich bei solchen aus AgCl, AgJ, $AgN_3$ und bei Teilchen, die aus AgBr und AgJ bestehen, nur weichen die Kurvenformen und die Lagen der Maxima voneinander ab, weil die Brechzahlen und Formen der verschiedenartigen Teilchen Unterschiede aufweisen. (Anschluß an die Messungen von H. AMMANN für AgCl-Emulsionen.)

6. Die $S^{\parallel}$-Kurven (für entwickelte Emulsionen) verlaufen für große Teilchen mit denen der zugehörige *un*entwickelten AgBr-Systeme gemeinsam; für kleine Teilchen jedoch zeigen die $S^{\parallel}$-Kurven kein Maximum, sondern einen steilen Anstieg.

Autoreferat

H. AMMANN (Fribourg) und H. STUDER (Bern), *Elektronenmikroskopische Untersuchung des Reifungsprozesses von Silberchloridgelatineemulsionen*

Eine AgCl-Gelatineemulsion wird in Gegenwart überschüssiger, wasserlöslicher Chloride einer Wärmebehandlung unterworfen (physikalische Reifung). Mit zunehmender Reifung nimmt auch die Trübung des Systemes als Folge des Kornwachstums zu. Die Änderungen von Trübung und Korngröße wurden während der Reifung durch nephelometrische bzw. elektronenmikroskopische Messung verfolgt.

Der zeitliche Verlauf der physikalischen Reifung hängt von verschiedenen Faktoren ab, unter anderem von Gelatinecharakter und -konzentration. Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen befassen sich mit der Gelatineabhängigkeit des Reifungsprozesses in relativ chlorsilber*armen* AgCl-Gelatineemulsionen.

Die Versuche bestätigen, daß zwei Arten der physikalischen Reifung unterschieden werden müssen:

1. Die OSTWALD-Reifung (Wachstum der größeren auf Kosten der kleineren Teilchen auf dem Wege über die Lösung).

2. Die Teilchenvergrößerung durch Koagulation (Zusammentritt kleinerer unter Bildung größerer Teilchen).

Da die Trübung eine Funktion der «Korngröße» ist, wurde dem Zusammenhang zwischen den beiden Größen besondere Beachtung geschenkt: Im Falle der reinen OSTWALD-Reifung wurde eine lineare Abhängigkeit der Trübung vom mittleren Korndurchmesser des AgCl gefunden (Korndurchmesser 0,1 bis 0,45 $\mu$). Dagegen gelang es nicht, einen einfachen, funktionellen Zusammenhang zwischen denselben Meßgrößen bei eintretender Koagulation des Chlorsilbers während der Reifung zu erkennen. Die Verhältnisse liegen hier offensichtlich komplizierter.

*Reine* OSTWALD-Reifung findet in den untersuchten, chlorsilberarmen AgCl-Gelatineemulsionen entweder in Gegenwart *inerter* (d. h. an aktiven Begleitsubstanzen freier) *Gelatine jeder Konzentration*, oder in Gegenwart *aktiver Gelatine* von sehr *geringer Konzentration* statt.

Die Koagulation des Chlorsilbers nimmt mit wachsender Konzentration an aktiver Gelatine zu. Die Koagulation tritt offenbar nicht allein, sondern nur neben der OSTWALD-Reifung auf. Beide Prozesse überlagern sich.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen die Unterschiede in der Reifung, die in AgCl-Emulsionen mit aktiver Gelatine, bei kleiner bzw. großer Konzentration derselben, beobachtet werden.

Der Nachweis, daß bei Anwendung aktiver Gelatine in hoher Konzentration das Chlorsilber koaguliert, wird dadurch erbracht, daß nach beendeter Reifung die AgCl-Körner durch Zentrifugieren von der Gelatinelösung getrennt werden. Die Abbildungen lassen dann deutlich die Umrisse der einzelnen Teilchen erkennen, die sich durch Koagulation zu größeren Körnern vereinigen.

Die Zersetzung des Chlorsilbers durch langandauernde Elektronenbestrahlung ist in gelatinearmen Präparaten besonders augenfällig. Die Schärfe der Aufnahmen nimmt zu mit abnehmendem Gelatinegehalt. Durch «Beschatten» der Präparate treten im Elektronenmikroskop die abgebildeten Teilchen plastisch hervor und erleichtern dadurch die Beurteilung der räumlichen Verhältnisse. Autoreferat

O. KLEMENT (Fribourg/Zürich), *Structure électronique des hydrocarbures aromatiques à trois noyaux condensés*

La répartition électronique de l'anthracène et du phénanthrène a été calculé en partant de la méthode de valence que W. HEITLER a mis au point pour l'étude de l'énergie des molécules chimiques.

L'étude de ces hydrocarbures peut se faire en première approximation par un ensemble de 14 atomes monovalents disposés en forme d'un cycle d'anthracène ou de phénanthrène. La méthode de calcul consiste alors à effectuer une combinaison linéaire de toutes les formules chimiques ou plus exactement de toutes les fonctions qui leur correspondent. Dans le cas des molécules qui nous interessent ici, on doit combiner 429 fonctions indépendantes choisies parmi environ 135000 fonctions non indépendantes. Il faut donc former la fonction suivante:

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \ldots + c_{429}\Psi_{429} \qquad (1)$$

Dans cette relation les $\Psi_i$ représentent les différentes répartitions de valences, les coefficients mesurent leurs importances tandis que $\Psi$ représente la molécule vraie.

Le calcul de la répartition électronique à partir de la fonction (1) n'est malheureusement pas une chose facile. Il a été montré cependant dans le cas du naphtalène[1] qu'il est permis d'effectuer les calculs en faisant usage uniquement des formules kékuléennes et dewariennes. Nous avons appliqué cette même réduction à l'anthracène et au phénanthrène ce qui permet de réduire le nombre des répartitions de valences à utiliser de 429 à 52.

Selon notre schéma de calcul[2] la répartition électronique est donnée par $|\Psi|^2$. Nous aurons donc à calculer des produits du type $\Psi_i\Psi_k$ dont la valeur est donnée par l'expression suivante:

$$\Psi_i\Psi_k = K(\varphi_i\varphi_k) - [\delta_{ab}(\varphi_i t_{ab}\varphi_k) + \delta_{bc}(\varphi_i t_{bc}\varphi_k) + \ldots]$$

Ce qui nous interesse ici particulièrement, c'est le calcul des coefficients $(\varphi_i t_{ab}\varphi_k), \ldots$ ou $\varphi_i, \varphi_k$ sont des fonctions de spin tandis que $t_{ab}, t_{bc}, \ldots$ sont des opérateurs d'échanges agissant sur les $\varphi_k$. L'action de ces opérateurs sur les fonctions de spin $\varphi_k$ a pour effet de remettre en jeu une partie des fonctions non indépendantes que nous avions éliminées en formant l'expression (1). Mais pour le calcul des coefficients $(\varphi_i t_{ab}\varphi_k), \ldots$ il faut exprimer les fonctions non indépendantes remises en jeu par des fonctions indépendantes de la relation (1). Or c'est précisément cette opération qui complique singulièrement les calculs. Et il n'est pour ainsi dire plus possible de les exécuter dans le cas des systèmes comprenant 14 atomes monovalents ou plus.

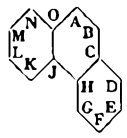
Pour trouver la carte électronique des molécules en question, il fallait donc chercher à simplifier ces calculs. Et en effet cela est possible. En utilisant ce calcul simplifié des coefficients $(\varphi_i t_{ab}\varphi_k), \ldots$ une répartition électronique du phénanthrène et de l'anthracène a pu être déterminée. Dans le cadre de la méthode utilisée ici cette répartition s'exprime à l'aide de deux sortes d'indices: un indice de liaison désigné par $\varrho(\mathrm{IK})$ et un indice d'atome désigné par $\varrho(\mathrm{I})$. Le premier représente la fraction d'électron responsable de la liaison tandis que le second indique la fraction d'électron appartenant à l'atome.

Les atomes de l'anthracène étant désignés comme il est indiqué ci-dessous nous obtenons pour les différents indices l'ordre suivant

$$\varrho(\mathrm{N}) > \varrho(\mathrm{O}) > \varrho(\mathrm{A}) > \varrho(\mathrm{B})$$
$$\varrho(\mathrm{AB}) > \varrho(\mathrm{NO}) > \varrho(\mathrm{BC}) > \varrho(\mathrm{AO}) > \varrho(\mathrm{EO}).$$

Il est intéressant de remarquer dans cette distribution électronique la décroissance de la densité au fur et à mesure qu'on s'écarte du centre de la molécule. Cet effet a été observé aussi dans une détermination expérimentale de la répartition électronique[3].

Dans le cas du phénanthrène les indices se placent dans l'ordre




$$\varrho(\mathrm{H}) > \varrho(\mathrm{C}) > \varrho(\mathrm{A}) > \varrho(\mathrm{D}) > \varrho(\mathrm{G}) > \varrho(\mathrm{F}) > \varrho(\mathrm{E})$$
$$\varrho(\mathrm{AB}) > \varrho(\mathrm{DE}) > \varrho(\mathrm{FG}) > \varrho(\mathrm{EF}) > \varrho(\mathrm{GH})$$
$$> \varrho(\mathrm{CD}) > \varrho(\mathrm{HC}) > \varrho(\mathrm{BC}) > \varrho(\mathrm{HJ}).$$

Il nous semble que ces cartes des densités électroniques des systèmes à 14 atomes monovalents peuvent être considérés comme une bonne première approximation de la formule électronique aussi bien pour le phénantrène que pour l'anthracène.

Notons enfin que ces valeurs, à part leur intérêt comme portrait électronique, peuvent sérvir à l'étude des propriétés chimiques et même des propriétés biologiques. Autoréféré

[1] Helv. Chim. Acta *34*, 2230 (1951).

[2] Helv. Chim. Acta *34*, 1368 (1951).

[3] J. M. ROBERTSON, J. Chim. Physique *47*, 47 (1950).

P. URECH (Neuhausen am Rheinfall), *Beitrag zur Frage des Oxydgehaltes*

Zur Oxydbestimmung in Aluminium sind etwa 16 Methoden vorgeschlagen und in der Literatur beschrieben worden. Von diesen fanden hauptsächlich 3 in der Praxis Eingang, nämlich

1. die Brom-Methanol-Methode von WERNER[1],
2. die HCl-Gasmethode, die von verschiedener Seite bearbeitet wurde, und
3. die Kupferchloridmethode von EHRENBERG[2].

Die Resultate der verschiedenen Methoden sind zwar befriedigend reproduzierbar, weichen aber oft stark voneinander ab.

Was oft zu wenig berücksichtigt bzw. betont wird, ist der Umstand, daß der Oxydgehalt von der Größe der Oberfläche der Probe abhängig ist. Es ist also nicht gleich, ob man als Probe massive Stücke oder feine Späne verwendet.

Wenn man auf Grund der Angaben von MOTT[3] den Oberflächenoxydgehalt, also die natürliche Oxydhaut, zu 0,2 mg/dm² Oberfläche annimmt, erhält man bei verschiedenen Probeformen folgende theoretische Oxydgehalte:

*Berechnung des Oxydgehaltes der Oberfläche von Aluminiumproben*

Oxydgehalt pro dm² = 0,2 mg (nach N. F. MOTT[3])

| Einwaage 2 g Metall | Oberfläche | Oxydgehalt | |
|---|---|---|---|
| Stäbchen, Durchmesser 4 mm | 7,65 cm² | 0,015 mg | 0,0008 % |
| Stäbchen, Durchmesser 6 mm | 5,47 cm² | 0,010 mg | 0,0005 % |
| Stäbchen, Durchmesser 10 mm | 4,53 cm² | 0,009 mg | 0,0005 % |
| Späne 1 mm dick, 4 mm ∅ | 19,6 cm² | 0,039 mg | 0,002 % |
| Späne 0,1 mm dick, 4 mm ∅ | 152 cm² | 0,306 mg | 0,015 % |
| Feilspäne ca. 1 mm . . . . | 45 cm² | 0,090 mg | 0,005 % |
| Feilspäne ca. 0,1 mm . . . . | 450 cm² | 0,90 mg | 0,050 % |

Bei Aluminiumfolie wird die Dicke des natürlichen Oxydfilms von TREADWELL und OBRIST[4] und andern Autoren zu 50–100 Å, angegeben je nach Arbeitsvorgang beim Walzen. Bei thermischer Behandlung der Folie wächst die Oberflächenoxydschicht und kann bei 600° eine Dicke von über 1000 Å erreichen.

Auf Grund optischer Messungen und mit Hilfe von Elektronenbeugungsaufnahmen kommen 1934 STEINHEIL[5] einerseits und 1947 HASS[6] andererseits zur Schlußfolgerung, daß die natürliche, bei normaler Temperatur gebildete Oxydschicht aus $\varepsilon$-$Al_2O_3$ besteht. Diese Modifikation ist glasartig durchsichtig und amorph. Bei 450°C tritt jedoch eine Umwandlung ein, so daß scharfe Interferenzen von $\gamma$-$Al_2O_3$ auftreten.

Ich bin der Auffassung, daß es sich bei der natürlichen, bei normaler Temperatur gebildeten Oxydschicht um Oxydhydrat von wechselnder Zusammensetzung handelt.

Bei Aluminiumpulver ist infolge der stark vergrößerten Oberfläche mit einem wesentlich höheren Oxydgehalt zu rechnen. Beim Pulver ist der Oxydgehalt jedoch stark abhängig vom Herstellungsverfahren.

Wird das Pulver durch Zerstäuben von flüssigem Metall nach dem Atomisierungsverfahren hergestellt, so entstehen kugelige und längliche, rundliche Partikel. Wird das Pulver jedoch durch Stampfen oder in Schlagmühlen hergestellt, so hat es Blättchenstruktur.

In Gewichtsprozenten enthält das atomisierte Pulver 2,5 %, das Blättchenpulver jedoch 10 % Oxyd.

Der Oxydgehalt des Blättchenpulvers kann je nach Fabrikation und Feinheit auf bis 20 % gebracht werden.

Aus dem Blättchenpulver lassen sich durch einen Druck von 50/100 kg/mm² bei Temperaturen von 500–600°C Sinterkörper herstellen, die sich äußerlich von Reinaluminium oder Legierungen nicht unterscheiden und sich durch hohe Warmfestigkeit auszeichnen[7].

Nachdem wir 1950 die HCl-Gasmethode zur Oxydbestimmung in Hüttenumschmelz- und Reinstaluminium in neuer Form beschrieben haben, wurden inzwischen an Hunderten von Bestimmungen Erfahrungen gesammelt und weitere Beobachtungen gemacht.

1. Es hat sich, wenn auch nicht als unbedingt notwendig, doch als vorteilhaft erwiesen, vor dem Eintritt des HCl–H-Gemisches in den Reaktionsraum eine zweite Kühlfalle einzuschalten.

2. Sind Oxydeinschlüsse in der Probe vorhanden, so können diese im Laufe der Behandlung im HCl-Gasstrom genau beobachtet werden.

Es können auch einzelne weiße Punkte auftreten, die schon auf einen höheren Oxydgehalt hinweisen.

3. Von verschiedenen Autoren wurden Bedenken geäußert, daß durch den Gasstrom die zurückbleibenden feinen Oxydflöckchen mitgeführt und der Bestimmung entzogen werden könnten. Versuche mit 2 und 10 g Einwaage mit gleicher Gasbehandlungsdauer, also auch gleicher Gasgeschwindigkeit, ergaben praktisch die gleichen Resultate. So wurde in einem Hüttenaluminium mit 2 g Einwaage 0,0013 % Oxyd, bei 10 g Einwaage 0,0011 % Oxyd gefunden.

4. Oxydbestimmungen nach der HCl-Gasmethode in Sintermetall (SAP) ergaben praktische Übereinstimmung mit der Bestimmung des Metallgehaltes nach der volumetrischen $H_2$-Meßmethode, die darin besteht, daß man die Metallprobe in Natronlauge löst und den entwickelten Wasserstoff mißt.

| | | |
|---|---|---|
| Nach der HCl-Gasmethode . . | 13,34 % | 13,40 % Oxyd |
| Nach der $H_2$-Meßmethode. . . | 12,8 % | 13,0 % Oxyd |

5. Bei der Behandlung im HCl-Gasstrom färben sich die Aluminiumproben tief schwarz. Eine Ausnahme bildet das Sintermetall, dessen Oberfläche weiß bleibt.

Wird eine solche schwarz gefärbte Probe an der Luft geglüht, so färbt sie sich rostrot. Diesen Hinweis auf Eisen findet man bei weiterer Prüfung bestätigt.

Wie zu erwarten ist, zeigen Raffinalproben mit nur einigen Zehntausendstelprozent Eisen diese Erscheinung nicht, d. h. sie werden bei der HCl-Gasbehandlung nicht schwarz. Nur wenn Raffinalproben zusammen mit gewöhnlichen Aluminiumproben – also mit eisenhaltigen Proben – behandelt werden, so erhalten sie ebenfalls den schwarzen Überzug.

Die Erscheinung muß so gedeutet werden, daß das Eisen im Aluminium sich mit dem HCl-Gas umsetzt zu $FeCl_2$. Die Ferrochloriddämpfe werden an der Oberfläche der Aluminiumproben wieder reduziert unter Bildung von Aluminiumchlorid und Abscheidung von fein verteiltem Eisen, das infolge seiner hochdispersen Form schwarz erscheint.

Ein ähnliches Phänomen, d. h. ein Schwarzwerden von Aluminium, tritt auch auf bei der Einwirkung von Leitungswasser bestimmter Alkalinität ($p$H = ca. 8,5) auf Aluminium.

FISCHER und GELLER[8] haben diese Schwarzfärbung von Aluminium als eine rein optische Erscheinung zu deuten versucht, da diese auch bei Raffinal auftrat. Die Schwarzfärbung soll durch die submikroskopisch fein angeätzte Metalloberfläche zustande kommen. Demgegenüber hatte schon früher BOSSHARD[9] die Auffassung vertreten, daß die Schwärzung auf die Wirkung von Lokalelementen zwischen Aluminium und Eisen-Silicium-Aluminid zurückzuführen sei, wobei Eisen auf Aluminium abgeschieden werde. Auf Grund der gemachten Beobachtungen im HCl-Gasstrom ist auch beim Schwarzwerden von Aluminium in Leitungswasser anzunehmen, daß dieses durch die Abscheidung von Eisen hervorgerufen wird.

[1] O. WERNER, Z. anal. Chem. *121*, 390 (1941).
[2] W. Ehrenberg, Z. anal. Chem. *91*, 1 (1932).
[3] N. F. MOTT, Trans. Faraday Soc. *35*, 1175–7 (1939).
[4] A. U. OBRIST, Diss. ETH. (1944).
[5] A. STEINHEIL, Ann. Physik *19*, 465 (1934).
[6] G. HASS, Z. anorg. allg. Chem. *254*, 96 (1947).
[7] IRMANN, VON ZEERLEDER, ROHNER, Festschrift für Prof. Ros, Schweiz. Arch., Solothurn 1950.
[8] J. FISCHER und W. GELLER, Z. Metallkde. *30*, 192 (1938).
[9] M. BOSSHARD, Mitt. int. Verb. Materialpr. Techn. Gruppe A, 296 (1930).

Obschon die Schwarzfärbung der Proben keinen Einfluß auf das Oxydresultat hat – das Eisen sublimiert schlußendlich als $FeCl_2$ –, erschien es mir doch interessant genug, auf diese Erscheinung einzutreten.

6. Hunderte von Oxydbestimmungen nach dem HCl-Gasverfahren ergaben einen Oxydgehalt in Hütten- und Umschmelzaluminium von einigen Tausendstelprozent, oft liegt dieser auch unter einem Tausendstel. Im Gegensatz zu diesen Resultaten liegen die Werte nach der Brom-Methanolmethode nach WERNER um etwa eine Zehnerpotenz höher. Wir haben diese Diskrepanz bis heute nicht befriedigend zu erklären vermocht. Bei höheren Oxydgehalten, d. h. bei künstlich erzeugten Oxydschichten, wie z. B. bei formierter Ätzfolie, wo der Oxydgehalt einige Prozent beträgt, stimmen die Werte der HCl-Gasmethode mit der Brom-Methanolmethode wieder überein. Es ist dies eigentlich überraschend, weil diese künstlich erzeugten Oxydschichten immer mehr oder weniger chemisch gebundenes Wasser enthalten.

Versuche zur Lösung dieser Fragen sind noch im Gange; wir hoffen, daß wir sie in absehbarer Zeit zu lösen vermögen.

Autoreferat

E. QUAGLIOZZI et A. RESCIGNO (Busto Arsizio), *Cinétique de la réaction* $Cu \rightleftharpoons Cu^{\cdot\cdot}$

Un des problèmes les plus importants qui se pose dans les recherches avec les substances marquées avec les isotopes radioactifs, c'est l'échange entre atomes radioactif et atomes non radioactifs du même élément mais de différentes molécules.

Nous avons eu l'occasion d'étudier la réaction d'échange entre les atomes de cuivre d'une lame métallique et d'un sel cuprique, c'est-à-dire la réaction $Cu \rightleftharpoons Cu^{\cdot\cdot}$.

Cette réaction doit évidemment procéder, en conditions d'équilibre, avec la même vitesse dans les deux sens.

Si nous supposons que le cuivre de la lame soit formé de cuivre normal (Cu) et de cuivre radioactif ($Cu^*$), on a[1]:

$$\frac{dx}{dt} = v\delta - v\,\frac{x}{a}$$

ou $x$ = concentration du $Cu^{*\cdot\cdot}$,
$a$ = „ „ $Cu^{\cdot\cdot}$,
$v$ = vitesse de la réaction en chaque sens,
$\delta$ = rapport entre le poid du $Cu^*$ et le poid du Cu dans la lame,
$t$ = temps.

L'intégral de cette équation est

$$x = a\delta\left(1 - e^{-\frac{v}{a}t}\right)$$

et puisque $v = kas$:

$$x = a\delta\left(1 - e^{-kst}\right)$$

ou $k$ = constante de vitesse,
$s$ = surface de la lame.

Nos expériences ont confirmé la validité de cette équation, et nous ont donné, dans le cas d'une lame de cuivre électrolitique, une valeur moyenne $k = 2{,}2 \cdot 10^{-3}\,h^{-1}\,cm^{-2}$ à 18 °C.

Autoréféré

[1] On doit supposer la lame assez grande pour que $\delta$ soit constant dans le temps.

## Association des Chimistes de Genève

Séance du 19 janvier 1951

B. SUSZ (Genève), *Les spectres de vibration dans la recherche organique*

Après avoir rappelé le rôle important joué par l'industrie des hydrocarbures dans le développement de la technique de l'absorption infra-rouge ainsi que l'exemple historique de l'emploi de cette technique pour déterminer la structure de la pénicilline, le conférencier développe quelques «théorèmes», illustrés d'exemples, tirés en partie de recherches personnelles et formant une introduction élémentaire aux applications courantes des spectres d'absorption infra-rouges ou de diffusion RAMAN aux problèmes posés par la chimie organique.

Th. 1, de *spécificité:* lors de l'excitation par la lumière incidente, chaque type de liaison chimique produit des vibrations atomiques se manifestant dans le dispositif de mesure en un domaine spectral déterminé. On peut donc, avec la prudence nécessaire et sous réserve d'un examen critique, conclure de la présence d'une longueur d'onde caractéristique, déterminée facilement avec exactitude, à l'existence d'un type de liaison. Il est d'ailleurs normal que la fréquence de la vibration soit en rapport étroit avec les forces interatomiques, responsables de la stabilité de l'édifice moléculaire.

Th. 2, de l'*influence constitutive.* La molécule excitée vibre dans son ensemble et les atomes ou les liaisons voisins d'une liaison donnée modifient sa fréquence propre, mais dans des limites relativement étroites.

Ces deux énoncés permettent de comprendre combien sont utiles à l'analyse fonctionnelle des phénomènes optiques aussi sensibles et de mesure aussi précise. La double liaison du groupe carbonyle, p. ex., se manifeste par une fréquence spectroscopique comprise entre 1550 et 1850 $cm^{-1}$. Mais tandis que cette fréquence se situe pour l'ion carboxylate vers 1600 $cm^{-1}$, elle s'élève pour un acide organique non dissocié, en l'absence de conjugaison, à 1720 $cm^{-1}$, se dédouble, avec un intervalle d'environ 80 $cm^{-1}$, pour un anhydride, etc. La conjugaison, l'isomérie, toute modification de l'architecture moléculaire entraînent des variations souvent très marquées de l'ensemble du spectre.

Le Th. 3, de l'*intensité*, servira parfois de guide dans le choix de la méthode, infra-rouge ou RAMAN. Pour les vibrations fondamentales, dont il est habituellement question, et des molécules sans interaction, l'intensité de l'absorption infra-rouge dépend de la variation au cours de la vibration du moment de dipôle, en grandeur et en direction; celle de l'effet RAMAN de la variation de la déformabilité, mesurée dans la position d'équilibre des atomes, correspondant à la formule chimique. Il existe donc une différence appréciable et l'on peut dire, en schématisant, que les bandes d'absorption observées dans l'infra-rouge sont intenses pour les vibrations entraînant une dissymétrie dans la molécule, les bandes d'émission RAMAN pour les vibrations symétriques. La fréquence de la double liaison éthylénique du stilbène (1632 $cm^{-1}$), p. ex., est l'une des plus intense du spectre RAMAN, mais en solution dans $CCl_4$ elle n'est pas active en infra-rouge – alors qu'une double liaison placée à l'extrémité d'une chaîne provoque une bande d'absorption.

L'*analyse* qualitative et quantitative des mélanges se justifie par le Th. 4: les intensités observées sont des fonctions simples du nombre des liaisons actives rencontrées par l'énergie lumineuse excitatrice. La loi de BEER sera en général obéie pour l'absorption, s'il n'y a pas d'interactions moléculaires. Un étalonnage préalable est d'ailleurs toujours possible. L'important est que les fréquences propres, même pour des isomères, ne sont pas identiques et que l'on peut raisonnablement compter sur l'existence de domaines spectraux où l'un des constituants du mélange absorbe beaucoup plus fortement que les autres, ce qui simplifie le calcul des concentrations.

L'automaticité presque parfaite et la rapidité des spectromètres modernes pour l'enregistrement des spectres infra-rouges (qualitativement et quantitativement) comme la simplicité relative de l'appareillage RAMAN pour les recherches courantes (qualitatives) rendent très favorables l'emploi de ces techniques pour le travail de recherche. Le conférencier montre que l'atténuation considérable des bandes «atmosphériques» (vapeur d'eau) gênantes, par une circulation d'air desséché sous pression, permet à certains types de spectromètres infra-rouges à faisceau lumineux unique, moins couteux et d'emploi plus varié (au moyen de quatre prismes interchangeables, quartz, fluorine, NaCl et KBr, on explore le spectre du

visible à 25 $\mu$, avec une bonne dispersion) d'entrer souvent en concurrence avec les appareils plus parfaits à faisceau double.

A titre d'exemple, diverses recherches sont aussi commentées: isomérie cis-trans de l'isocugénol (étudiée au cours d'un travail sur des composés de ce type par Susz, Perrottet et Briner), vérification de l'existence d'une triple liaison dans l'oxyde de Carlina et de l'identité de produits naturels et synthétiques (Pfau, Plattner, Pictet et Susz), étude de l'oxydation de polysiloxanes (Murphy, Saunders et Smith), de l'ionisation d'ions hybrides en fonction du *p*H (Gore, Barnes et Petersen), recherches sur des composés d'intérêt biologique, etc. Autoréféré

Séance du 28 mai 1951

C.S. Marvel (Urbana, Ill.), *Polyalkylene Sulfides*

The well-known reaction involving the addition of a mercaptan to an olefin in the presence of a free-radical initiator has been adapted to polymer formation.

$$X\,HS(CH_2)_6SH + X\,CH_2{=}CH{-}CH_2CH_2CH{=}CH_2 \rightarrow H{-}S{-}\left[(CH_2)_6{-}S\right]_{2X}{-}H$$

A wide variety of non-conjugated diolefins typified by biallyl has been studied with various aliphatic and aromatic dithiols. The reaction can be carried out in solution in an inert solvent such as cyclohexane with ultraviolet light as the initiator or polymerization can be accomplished in emulsion by use of various redox initiators.

The polymers prepared in solution had a molecular weight in the range of 14,000 to 25,000. The addition of the mercaptan to the olefin proceeds in a non-Markowninoff manner. When no asymmetry is present in the polymers, they are solids, but the polymers with asymmetric centers are liquids which on cooling yield glassy solids. The solid polymers show a high degree of orientation, have sharp melting points, and their X-ray patterns show characteristic strong rings.

When the polymers were prepared in emulsion at a *p*H of approximately 3.5, rapid addition occurs. A polymer with an inherent viscosity of 0.6 (mol. wt. 40,000) is formed in five minutes by the action of hexamethylene dimercaptan and biallyl at 30°. Over 95% of the mercaptan groups disappeared during this time. When the polymerization is allowed to continue for eighteen hours the mercaptan groups are entirely used up and the polymer has an inherent viscosity of 1 to 1.1 (mol. wt. 60,000 to 61,000). This polymer can be cold-drawn to give a highly oriented fiber which shows sharp spots in the X-ray pattern.

When butadiene-1,3 was used as the diolefin, no polymer was obtained but a fair yield of the dicrotyl ether of hexamethylenedithiol was produced. This ether and others having a double bond $\beta$–$\gamma$ to a sulfur atom do not appear to add a mercaptan under free radical initiation. An oxygen atom $\beta$–$\gamma$ to the double bond also interferes with the addition of a mercaptan.

When biallyl is replaced by bimethallyl or vinylcyclohexene, the reaction with hexamethylene dimercaptan gives polymers of lower molecular weights which are rubbery in character. By introducing into such a polymer, units of o,o′-diallylphenyl acetate it has been possible to cross-link the final polymer with formaldehyde to obtain a strong rubber-like polymer.

Aromatic dithiols such as 1,4-dithiolbenzene, p,p′-dithioldiphenylmethane, p,p′-dithioldiphenyl ether, p,p′-dithioldiphenyl, 1,5-dithiolnaphthalene, 2,7-dithiolnaphthalene, and 2,6-dithiolnaphthalene can be used with biallyl to give high melting fiber-forming polymers. The polymer for 1,4-dithiolbenzene and biallyl melts at 155–159° and that for p,p′-dithioldiphenyl melts at 225–235°. Both can be cold-drawn to yield fibers. No useful application of any of these polymers has been reported.

*References:* Marvel and Chambers, J. Amer. Chem. Soc. *70*, 993 (1948); Marvel and Aldrich, *ibid. 72*, 1978 (1950); Marvel and Nowlin, *ibid. 72*, 5026 (1950); Marvel and Baumgarten, J. Polymer Sci. *6*, 127 (1951); Marvel and Markhart, J. Amer. Chem. Soc. *73*, 1064 (1951); Marvel and Cæsar, *ibid. 73*, 1097 (1951); Marvel and Markhart, J. Polymer Sci. *6*, 711 (1951); Marvel and Roberts, *ibid. 6*, 717 (1951); Marvel and Cripps, *ibid.*, in press.

Autoreport

Séance du 22 juin 1951

R. Gavard (Paris) et G. Milhaud (Genève), *Sur un polysaccharide isolé de Clostridium Butyricum*

Un polysaccharide donnant la coloration rouge violacée à l'iode fournie par les microorganismes eux-mêmes a été isolé du *Clostridium Butyricum*.

L'extraction se fait dans la soude 3/4 normale et la purification par les méthodes de Schoch au butanol, de Sevag, et par traitement au stéarate. On obtient un produit qui, par hydrolyse acide, ne donne que du glucose et renferme moins de 0,1% d'azote.

Son degré de polymérisation est supérieur à 1000, correspondant à un poids moléculaire chimique supérieur à 160000. Il est dégradé à 90% par la $\beta$-amylase de patate cristallisée et il fixe environ trois fois moins d'iode que l'amylose d'après les mesures potentiométriques. La dextrine résiduelle qu'on obtient n'est pratiquement plus attaquée par l'$\alpha$-amylase de salive cristallisée.

Il est ramifié: par oxydation au periodate on trouve un degré de ramification de 6 ± 1,5. Par méthylation au sulfate de méthyle on obtient un produit renfermant 43% de méthoxyl qui, après méthanolyse, hydrolyse et chromatographie sur papier Whatman, fournit la proportion de dérivés méthylés suivante: Tetraméthylglucose: 5%. Triméthylglucose: 69%. Diméthylglucose: 25%. Monométhylglucose: 1%.

Les propriétés de ce polysaccharide tiennent à la fois de celles d'une amylose, et de celles d'une amylopectine ou d'un glycogène. Il n'est pourtant pas constitué d'un mélange de ces corps. Une des hypothèses plausibles pour sa structure semble être celle d'un polysaccharide fort ramifié portant de longues chaînes extérieures. Autoréféré

B. Susz, E. Dallwigk et E. Briner, *Etude du spectre d'absorption infra-rouge des ozonides des trans-stilbène, styrène, anéthole, benzène, naphtalène, cyclohexène et limonène*

L'ozonation quantitative du stilbène et du styrène dissous dans le tétrachlorure de carbone a été suivie au moyen du spectre d'absorption infra-rouge, entre 4 et 15 $\mu$, pour mettre en évidence les propriétés des ozonides formés. Des bandes d'absorption nouvelles apparaissent en effet avec beaucoup de netteté, en particulier une fréquence très intense vers 1709 $cm^{-1}$. A partir d'un degré d'ozonation d'environ 30% (mol g ozone absorbées/mol g oléfine présentes initialement) le spectre se modifie et laisse apparaître, de plus en plus fortement, les fréquences des produits de la scission spontanée, absents aux concentrations plus faibles.

D'autres ozonides, préparés à partir de composés aromatiques, ou cyclohexéniques, ont donné des résultats analogues et présentent, entre 1700 et 1750 $cm^{-1}$, une fréquence intense, dans le domaine généralement attribué aux vibrations des doubles liaisons. Les formules proposées pour les ozonides ne paraissent pas suffire à expliquer le spectre observé.

Une note préliminaire paraît dans «Archives des Sciences», vol. *3*, 1951. Autoréféré

D. Monnier et Y. Rusconi, *Un dosage polarographique de la tyrosine*

Le dosage direct de la tyrosine au polarographe présente de sérieuses difficultés. Si on effectue, par contre une nitration préalable de ce composé, on obtient un dérivé soluble dans l'éther ce qui permet de l'extraire. Ce dernier donne au polarographe une vague bien dessinée, dont la hauteur proportionnelle à la concentration, se mesure avec précision. On peut donc établir une courbe d'étalonnage pour des concentrations en

tyrosine comprises entre $10^{-1}$ M et $2 \cdot 10^{-3}$ M. L'avantage de cette méthode vient de ce qu'elle est sensible et qu'elle présente une précision satisfaisante. En outre elle est spécifique car la tyrosine nitrée se réduit facilement au polarographe, le saut se produit donc au début de la courbe potentiel-courant. De plus la tyrosine se nitre déjà avec de l'acide nitrique 0,4M, dans ces conditions la plus grande partie des composés organiques ne réagissent pas.

Nous avons aussi étudié systématiquement la nitration de la tyrosine par l'acide nitrique à diverses concentrations. Il est très aisé de suivre le phénomène au polarographe. Dans chaque cas nous avons fait l'étude de la phase aqueuse et de la phase éthérée. De plus amples détails seront donnés dans les «Helvetica Chimica Acta». Autoréféré

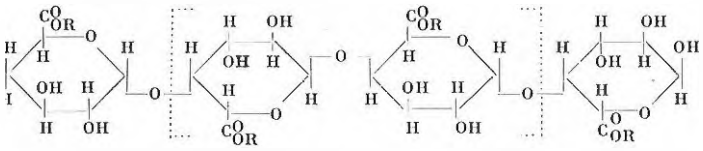
## Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 27. Juni 1951

H. Deuel, *Über Pektinstoffe*

Die Pektinstoffe sind hochmolekulare Verbindungen, welche zu den Polysacchariden gerechnet werden. Sie sind in den höheren Pflanzen verbreitet und am Aufbau der Zellmembranen beteiligt. Ein Teil der Pektinstoffe ist als sogenanntes Protopektin im pflanzlichen Gewebe fixiert; über die Art der Verankerung ist nichts Genaueres bekannt.

Der Name Pektin wurde 1825 von Braconnot eingeführt; er deutet darauf hin, daß verschiedene Pektinstoffe unter geeigneten Bedingungen Gelees zu bilden vermögen. Die Handelspektine werden hauptsächlich aus Apfel- und Citrustrestern gewonnen. 1917 stellten Suarez und Felix Ehrlich fest, daß die D-Galacturonsäure ein wesentlicher Bestandteil der Pektine ist. Es wurde dann von vielen Autoren nachgewiesen, daß die Polygalacturonsäure für alle Pektinstoffe charakteristisch ist. Die Konstitution wurde vor allem durch die von englischen Chemikern durchgeführten Methylierungen aufgeklärt. Im Fadenmolekül sind die Galacturonsäurebausteine, die in Pyranoseform vorliegen, durch $\alpha$-1,4-glykosidische Bindungen miteinander verknüpft.



R durchweg H = Pektinsäure
R zum Teil $CH_3$ = Pektine

$\frac{P-2}{2}$

Die freie Polygalacturonsäure wird auch als Pektinsäure bezeichnet. Ihre Salze heißen Pektate. Die Pektine sind partielle Methylester der Pektinsäure. Ihre Salze bezeichnet man als Pektinate. Bei manchen Pektinen, z. B. denjenigen aus Zuckerrüben, Flachs und Tabak, sind zusätzlich die sekundären Hydroxylgruppen an den C-Atomen 2 und 3 partiell mit Essigsäure verestert.

Man kennt verschiedene Enzyme, welche die Pektinstoffe angreifen. Die Pektase (auch Pektindemethoxylase oder Pektinesterase genannt) verseift Pektin unter Abspaltung von Methanol. Die Pektinase (auch Pektolase oder Polygalacturonase) hydrolysiert die glykosidischen Bindungen der Pektinstoffe und verkürzt die Fadenmoleküle.

Die Pektine werden in der Pflanze von Galactanen und von Arabanen begleitet. Man hat oft enge genetische Beziehungen zwischen diesen Verbindungen angenommen. Nach Hirst und Jones ist aber eine direkte Umwandlung der Polysaccharide ineinander ohne vorherige Hydrolyse zu den Monomeren nicht möglich.

Die Pektinstoffe lassen sich durch Reaktionen an den alkoholischen Hydroxylgruppen und an den Carboxylgruppen in verschiedene Derivate überführen. So erhielt man einerseits Methyläther, Salpetersäureester, Schwefelsäureester, Essigsäureester, Propionsäureester und Formale, andererseits Methylester, Oxalylester, Veresterung mit Senfgas und Umsetzung mit Äthylamin.

Die Molekulargewichte von Pektinpräparaten variieren zwischen 10000 und 400000. In jedem Falle finden sich kürzere und längere Ketten nebeneinander. Außerdem sind bei den einzelnen Pektinmolekülen die Carboxylgruppen nicht im gleichen Ausmaße mit Methanol verestert, und schließlich kann die Verteilung der versterten Gruppen innerhalb des Kettenmoleküls sehr verschieden sein. Es ist unwahrscheinlich, daß auch nur zwei Makromoleküle desselben Präparates genau identisch sind.

Pektine sind Polyelektrolyte, und zwar hochmolekulare Säuren. Sie sind brauchbare Untersuchungsobjekte für die physikalische und die makromolekulare Chemie, weil sich sowohl die Größe als auch die Aufladung leicht variieren läßt. In einfacher Weise kann man die Größe der Makromoleküle durch Abbau mit Säuren, Pektinasenzymen oder Oxydationsmitteln vermindern oder durch alkalische, saure oder enzymatische Verseifung die Anzahl der Methylestergruppen verringern oder aber durch Veresterung erhöhen.

Bei hochmolekularen polydispersen Verbindungen lassen sich keine bestimmten *Löslichkeiten* angeben. Während man nun ziemlich allgemein annimmt, daß die Löslichkeit in Wasser mit zunehmender Hydratation und mit zunehmender Aufladung sich vergrößert, ist bei den Pektinen auffallenderweise die freie Säure wasserunlöslich und das mehr oder weniger mit Methanol veresterte Produkt wasserlöslich. Dasselbe gilt auch für viele andere Seitengruppen. So kann man in Wasser suspendierte Pektinsäure durch Zusatz von Äthylenoxyd in Lösung bringen. In Gegenwart von Wasser bei Zimmertemperatur reagiert Äthylenoxyd ohne nennenswerten Abbau sehr leicht mit den Carboxylgruppen des Pektins unter Bildung des Oxyäthylesters.

Auch bei geringer Derivatbildung an den alkoholischen Hydroxylgruppen des Pektins erhält man wasserlösliche Produkte, z. B. durch Einführung von Methylolgruppen ($-O-CH_2-OH$) mit Hilfe von Formaldehyd oder von Acetylgruppen mittels Essigsäureanhydrid.

Röntgenuntersuchungen an Fasern und Filmen zeigen, daß die Pektinsäure besser kristallisiert ist als das Pektin. Durch wenige störende Seitenketten werden die Fadenmoleküle daran behindert, sich parallel aneinanderzulagern, und die Bildung von Nebenvalenzbindungen oder von Wasserstoffbrücken wird erschwert. So läßt sich erklären, daß bereits wenige und sogar hydrophobe Seitenketten die Löslichkeit in Wasser bewirken. Diese Substituenten wirken als innere Weichmacher, sie setzen die zwischenmolekulare Attraktion aus morphologischen Gründen herab. Bei vollständiger Veresterung mit Essigsäure, Salpetersäure usw. entstehen dagegen wasserunlösliche, in organischen Lösungsmitteln lösliche Produkte.

Die Pektine können aus wäßriger Lösung durch Salze ausgeflockt werden. Hierfür gelten die bekannten Kationenreihen von Schulze-Hardy. Der Elektrolytbedarf für die *Koagulation* ist um so größer, je kürzer die Kettenlänge ist.

Bei konstanter Kettenlänge zeigt sich ein sehr starker Einfluß der Veresterung der Carboxylgruppen mit Methanol oder anderen Alkoholen. Je höher der Veresterungsgrad ist, um so geringer ist die Aufladung, um so geringer ist aber auch die Elektrolytempfindlichkeit.

Die Annahme von «Salzbrücken» bei der Koagulation mit mehrwertigen Kationen lehnt der Vortragende aus triftigen Gründen ab.

Pektine gleichen niedrigen Veresterungsgrades können sich verschieden verhalten. Mit dem Enzym Pektase verseiftes Pektin ist im allgemeinen elektrolytempfindlicher als mit Alkali verseiftes. Alkali greift die Estergruppen wahllos an, während nach Schultz, Lotzkar, Owens und MacLay (1945) die Pektase von einem Ende des Fadenmoleküls an die Estergruppen der Reihe nach abspaltet.

Bemerkenswert ist die abnehmende Koagulationsempfindlichkeit der Pektinsäure bei steigendem Acetylierungsgrad. Da ja die Acetylierung ohne Einfluß auf die Anzahl der freien Carboxylgruppen ist, ist die Aufladung die gleiche. Es dürften also auch hier vor allem morphologische Gründe sein, welche ein Zusammenkleben der Fadenmoleküle verhindern.

Man kann Pektinderivate mit Ampholytcharakter herstellen, welche an ihrem isoelektrischen Punkt ausflocken und durch Säure- oder Laugenzugabe wieder in Lösung gehen. Diese Präparate lassen sich durch Einwirkung von Äthylendiamin auf Pektin gewinnen. Nur die Estergruppen des Pektins reagieren unter Amidbildung. Manche dieser Verbindungen zeigen eine irreversible Hitzekoagulation ähnlich den Eiweißen.

Hochpolymere Pektine ergeben viskose wäßrige Lösungen. Bei der Neutralisation steigt die *Viskosität* an, die Fadenmoleküle werden durch Anhäufung negativer Ladungen gestreckt (COULOMBsche Abstoßung). Ein Überschuß an Lauge vermindert die Viskosität stark. Dabei werden die Gegenkationen näher an das Makroanion gedrängt, so daß das elektrokinetische Teilchenpotential sinkt.

Verschiedene Säuren erniedrigen die Viskosität bei gleichem *p*H auf den gleichen Wert. Die Zähigkeitszahl $\left(\frac{\text{spezifische Viskosität}}{\text{Konzentration}}\right)$ ist bei Polyelektrolyten stark konzentrationsabhängig. Der Anstieg bei geringer Konzentration ist auf Dissoziation der Carboxylgruppen, derjenige bei hoher Konzentration auf Aggregatbildung zurückzuführen. Nach Neutralsalzzusatz verhält sich das Pektin wie ein makromolekularer Nichtelektrolyt.

Überraschend ist, daß die Viskosität der wässerigen Lösungen mit zunehmender Veresterung der Carboxylgruppen stark ansteigt. Die stark dissoziierten $-COO^-Na^+$-Gruppen haben ein bedeutend kleineres Viskositätsinkrement als die -COOR-Gruppen. Es ist anzunehmen, daß die Estergruppen eine Streckung der gelösten Fadenmoleküle bewirken. Mit steigender Veresterung nimmt auch die Strömungsdoppelbrechung deutlich zu.

Die Fähigkeit, thermoreversible Nebenvalenzgele zu bilden, ist die technisch wichtigste Eigenschaft der Pektine. Trotz des geringen Gehaltes an Geliermitteln (z. B. 0,2 %) haben die Mischungen Elastizitätsmodule von $10^3$ bis $10^4$ Dyn/cm². Die Gelierung kann als eine mißglückte Kristallisation aufgefaßt werden, welche nur zwischen einzelnen Stücken der Fadenmoleküle eintritt. Hierdurch entsteht ein lockeres dreidimensionales Netz. Es ist verständlich, daß mit steigender Kettenlänge die Festigkeit der Gele zunimmt.

Zur Gelierung muß man in vielen Fällen noch andere Verbindungen zusetzen, welche die Hydratation und die Aufladung der Pektine herabsetzen (Salze, Säuren, Zucker). Bei niedrig veresterten Pektinen genügen Calciumsalze, ohne Zuckerzusatz. Je höher verestert ein Pektin ist, um so weniger davon ist zur Gelbildung nötig; dies mag mit der Streckung der Pektinmoleküle bei steigender Veresterung zusammenhängen. Pektine hohen Veresterungsgrades gelieren bei Anwesenheit von Zucker (ca. 65 %) und Säure. Das *p*H des Gels muß meist unter 3,5 sein, wohl um die negative Aufladung des Gels herabzusetzen.

Eine völlige Veresterung ohne Abbau der Makromoleküle gelingt mit Diazomethan bei −25 °C. Die voll veresterten Pektine liefern ohne Säurezusatz feste Zuckergele; ein Beweis, daß freie Carboxylgruppen für die Gelbildung nicht notwendig sind.

Rübenpektin, welches einige Acetylgruppen enthält, geliert nicht; durch Desacetylierung wird es gelierfähig. Auffallenderweise liefert aber hoch acetyliertes Pektin Zucker–Säure-Gele.

Die Gelbildung ist ein sehr spezifischer Prozeß. Die Makromoleküle müssen wahrscheinlich nicht nur durch Haftpunkte, sondern durch größere Haftzonen miteinander verklebt sein. Die Art dieser Verknüpfung ist weitgehend unbekannt. Die Stellung der Hydroxylgruppen in den Makromolekülen dürfte von ausschlaggebender Bedeutung sein für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken. So hat die Alginsäure mit cis-ständigen OH-Gruppen an den C-Atomen 2 und 3 eine viel geringere Gelierungstendenz als Pektin mit trans-ständigen.

Die Pektinmoleküle lassen sich auch zu thermostabilen Hauptvalenzgelen verknüpfen. In diesem Falle sind nur Haftpunkte und keine Haftzonen erforderlich. Die Art dieser Haftpunkte ist jeweils aus der Herstellungsart bekannt. Geeignet ist beispielsweise die Reaktion mit Formaldehyd. Dieser reagiert mit zwei alkoholischen Hydroxylgruppen verschiedener Fadenmoleküle unter Bildung von Methylenbrücken.

Die durch Formaldehyd vernetzten unlöslichen Pektine zeigen begrenzte Quellbarkeit in Wasser. Sie können als Kationaustauscher dienen. Mit wenig Formaldehyd entstehen lockere Netze, welche auch große Kationen absorbieren können. Bei der Formaldehydvernetzung ist die spezielle Konstitution der Fadenmoleküle maßgebend. Die Methylenbrücken entstehen bei Albinat (mit cis-ständigen Hydroxylen) viel schwerer als bei Pektin. Umgekehrt ist es bei der Gelierung mit Borax. Dieser reagiert nur mit Polysacchariden, welche cis-Diolgruppen enthalten. Bemerkenswert ist, daß Borax-Polysaccharide, wenn man sie zerschneidet, rasch wieder zusammenwachsen. Es kann sich bei diesen also nicht um feste Haftpunkte handeln, sondern nur um ein dynamisches Gleichgewicht.

Hauptvalenzgele entstehen ferner mit Erythritdioxyd oder mit Senfgas. Beide können mit den Carboxylgruppen verschiedener Fadenmoleküle reagieren.

Pektine sind *Säuren*. Bei ihrer Neutralisation erhält man Titrationskurven, die bei oberflächlicher Betrachtung denen schwacher monobasischer Säuren ähnlich sehen. Man erhält aber keine bestimmte Dissoziationskonstante, sondern Werte, welche zwischen $0{,}10 \cdot 10^{-4}$ und $10 \cdot 10^{-4}$ variieren, also teils höher, teils niedriger sind, als der von KARRER und SCHWARZENBACH bestimmte Wert für die monomere Galacturonsäure. Hierfür muß die Tatsache verantwortlich gemacht werden, daß die Carboxylgruppen in den Makromolekülen nicht unabhängig voneinander beweglich sind.

Zusammenfassend kann man feststellen: Die «Dissoziationskonstante» des Pektins nimmt ab mit zunehmender Neutralisation, mit abnehmender Pektinkonzentration und mit abnehmendem Veresterungsgrad.

Während die monomere Galacturonsäure durch Anionenaustauscher völlig aus der Lösung entfernt wird, werden die polymeren Pektine überhaupt nicht adsorbiert. Dies ermöglicht eine quantitative Trennung von Galacturonsäure und Pektin und auch eine rasche und bequeme Reinigung der Pektine von niedermolekularen Elektrolyten. Das so gereinigte Pektin kann titriert werden, z. B. zur Bestimmung des Pektingehaltes von Fruchtsäften. Anionenaustauscher in ihrer OH-Form verseifen niedermolekulare Ester, wie Galacturonsäureester, greifen aber Pektine nicht an, offenbar weil deren Moleküle zu groß sind, um in die Poren des Austauschers einzudringen.

Läßt man verdünnte Lauge bei Zimmertemperatur auf Pektin einwirken, so ist kaum ein unerwünschter Molekülabbau festzustellen, dagegen erfolgt die *Methanolabspaltung* rasch. Sie gehorcht jedoch den Regeln einer Reaktion zweiter Ordnung nicht. Mit fortschreitender Verseifung nimmt vielmehr die «Verseifungskonstante» stark ab, z. B. auf weniger als ein Zwanzigstel des Anfangswertes. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Verseifung das Makromolekül immer stärker negativ aufgeladen wird, in dem Maße, wie an Stelle der -COOR-Gruppen $-COO^-Na^+$ treten. Dadurch wird es den negativen Hydroxylionen erschwert, sich den restlichen Estergruppen zu nähern.

Dagegen gilt für die alkalische Verseifung von Acetylpektinsäure die Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung, da in diesem Falle die negative Aufladung konstant bleibt.

Durch Neutralsalze kann die alkalische Verseifung von Pektin und von acetylierter Pektinsäure stark beschleunigt werden. Neutralsalze vermindern das elektrokinetische Potential der Makromoleküle. Bei ungeladenen nieder- und hochmolekularen Estern ist eine solche Salzwirkung nicht festzustellen.

Durch die katalytische Wirkung von Mineralsäuren wird das Pektin je nach Temperatur und *p*H in verschiedener Weise angegriffen, u. a. durch Verseifung der Methylestergruppen, Hydrolyse der Glykosidbindungen (Kettenabbau) und Decarboxylierung.

Man kann Pektin ohne Kettenabbau und ohne Decarboxylierung verseifen. Die Dimethoxylierung wird durch Wasserstoffionen stark beschleunigt, der Kettenabbau weniger. Bei stark saurer Reaktion unterhalb 40 °C tritt praktisch nur Verseifung ein. Dies ist wichtig für die technische Pektinextraktion, bei welcher unlösliches Propektin in Pektin übergeführt wird. Die Verankerung des Pektins im pflanzlichen Gewebe kommt also durch Bindungen von ähnlicher Stabilität wie diejenige der Methylester zustande.

Bei der Spaltung der Glykosidbindungen des Pektins ist eine Verseifung kaum zu vermeiden; gleichzeitig findet auch Decarboxylierung statt. Aus diesem Grunde ist die Ausbeute bei der Herstellung der Galacturonsäure durch saure Pektinhydrolyse schlecht.

Die Pektinase ist zur Galacturonsäuregewinnung aus Pektin geeignet. Sie spielt bei der Klärung von Fruchtsäften eine wichtige technische Rolle. Das *p*H-Optimum verschiedener Pektinasen variiert zwischen 3 und 7,5. Elektrolyte beschleunigen den enzymatischen Pektinabbau. Die Glykosidbindungen werden um so rascher gespalten, je höher das Molekulargewicht des Pektins ist. Der Kettenabbau erfolgt dagegen um so langsamer, je höher das Pektin mit Methanol verestert ist. Wenn die sekundären Hydroxylgruppen des Pektins partiell acetyliert sind, wird dadurch der Pektinabbau ebenfalls verlangsamt.

Zusammenfassend stellte der Vortragende fest, daß bei steigendem Veresterungsgrad die Löslichkeit in Wasser, die Elektrolythuempfindlichkeit, die Viskosität, die Strömungsdoppelbrechung, das Gelliervermögen, das Quellungsvolumen, die Dissoziation der Carboxylgruppen, die Verseifbarkeit durch Lauge und die Stabilität gegenüber Pektinase zunehmen. Diese Eigenschaftsveränderungen können u. a. mit der Verminderung der Ladung der Makromoleküle, mit der Streckung derselben oder mit der blockierenden Wirkung durch eingeführte Seitengruppen in Verbindung gebracht werden. E. Herzog

**Betriebswissenschaftliches Institut der ETH Zürich**

Vortragsveranstaltung vom 5. Dezember 1951

F. Baierl (Eßlingen-Mettlingen), *Licht und Farbe als Mittel zur Leistungssteigerung*

Unter dem Oberbegriff Betriebsbedingungen fassen wir alle jene Einflüsse zusammen, denen der arbeitende Mensch im Verlaufe seiner Tätigkeit ausgesetzt ist und die während seiner Arbeit auf ihn einwirken. Im Zuge intensiver Forschung nach Mitteln zur Produktionssteigerung ist unter anderem erkannt worden, daß eine zweckmäßige Gestaltung der Arbeitsplätze und der Umweltbedingungen wesentlichen Einfluß auf das Wohlbefinden und Leistungsvermögen der arbeitenden Menschen auszuüben vermag. Fortschrittliche Firmen haben sich deshalb bereits schon eingehend mit den Problemen der Arbeitshygiene, Lüftung, Entstäubung, Heizung usw. befaßt. In den letzten Jahren sind nun ebenfalls auf dem Gebiete der Beleuchtung und Farbgestaltung große Fortschritte erzielt worden, indem die technischen Mittel verbessert, die physiologischen und psychologischen Grundlagen erweitert und das Wissen um die Bedeutung dieser Faktoren vertieft worden sind. Die Erkenntnis geht dahin, daß eine zweckmäßige Anwendung der Beleuchtung sowie eine systematische Planung der Farbgebung eine wirkungskräftige Umwelt für den Menschen schaffen, seine Leistung fördern und die Arbeitsmoral verbessern. Ch. Schweizer

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

*Combustion, Flames and Explosions of Gases*. Von B. Lewis und G. von Elbe. XIX + 795 Seiten. Academic Press Inc., New York 1951. Gebunden $ 13.50. – Die durch ihre grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der Verbrennungsvorgänge schon seit mehr als zwanzig Jahren in wissenschaftlichen Kreisen wohlbekannten Autoren legen ihre umfassenden Forschungsergebnisse in einem stattlichen, 800seitigen Werk der Fachwelt vor. – Die Behandlung der chemischen und kinetischen Grundlagen der verschiedenen Verbrennungsgasreaktionen, insbesondere der zu Explosionen führenden Kettenmechanismen, erläutert an dem wohl am genauesten studierten Beispiel der Verbrennung von Wasserstoff, ferner von Kohlenoxyd, leitet über zur Verbrennung organischer Gase, der sogenannten kalten Verbrennung und der Verbrennung in zwei Stufen, welche die Grundlagen bilden für das Verständnis des allgemeinen Verbrennungsmechanismus sowie der beim Klopfen der Ottomotoren sich abspielenden Vorgänge. – Der zweite Teil des Buches, der Ausbreitung der Flammen gewidmet, enthält Angaben über die nötige minutiöse Versuchstechnik zum Studium solcher Vorgänge, vermittelt weiter die theoretischen Grundlagen für die Bildung und Ausbreitung von Explosionswellen, sowie die innere Struktur von Brennerflammen. Der Behandlung der weiteren Entwicklung von Verbrennungswellen folgt das technisch wichtige Kapitel der Zündung explosiver Gemische durch elektrische Funken und andere Zündquellen, der Verbrennungsgeschwindigkeit bei laminaren und turbulenten Bedingungen. Eine kurze Behandlung der bei verschiedenen Brennertypen obwaltenden Vorgänge leitet über zum wichtigen Kapitel über Theorie und Praxis der Detonationswellen und der Berechnung ihrer Geschwindigkeit. – Im letzten Kapitel werden auf Grund spektroskopischer Untersuchungen und adiabatischer Modellexplosionen Rückschlüsse auf den Zustand der Verbrennungsgase gezogen. Neben den Strahlungserscheinungen sind für den Techniker von besonderem Interesse die bei der Verbrennung im Diesel- und Ottomotor sowie in Flugturbinen sich abspielenden Prozesse. Eine reiche Tabellensammlung mit den verschiedensten für Verbrennungsvorgänge wichtigen Daten beschließt das imposante, dem Fachmann eine Fülle neuer Erkenntnisse bietende Werk. M. Brunner

## 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. *44*, 21–94 (1952). – Fortsetzung der letztjährigen Fortschrittsberichte (Chimia *5*, 111, 1951) über die physikalischen Verfahren der chemischen Industrie. Trocknen und Hochvakuumdestillation werden diesmal nicht behandelt. Die 74 Seiten umfassenden Berichte umfassen etwa 2200 Literaturangaben. Ein Sonderdruck kann zum Preise von 75 Cents vom Reprint Department, American Chemical Society, 1155 Six-

teenth St., N. W., Washington 6, D. C., U. S. A., bezogen werden. C. S.

### Allgemeine anorganische Industrien
### Industries inorganiques générales

661.2... *Extraktion von Schwefel aus Schwefelerzen.* N. P. Ekonomopoulos, Ind. Eng. Chem. *44*, 105–6 (1952). – Bei gewissen Schwefelvorkommen, wie zum Beispiel bei denen der griechischen Insel Milo, welche durchschnittlich etwa 20 % Schwefel enthalten, wird das Begleitmaterial vom Schwefel als Bindemittel zusammengehalten. Wird nun der Schwefel durch Erhitzen geschmolzen, so fällt das Material zusammen und läßt dem Schwefel keinen Ausweg mehr. In diesem Falle ist es besser, den Schwefel durch Extraktion mit Gasöl zu gewinnen. Der Schwefel kann so vollständig als praktisch reiner Schwefel erhalten werden. Die Methode läßt sich auch zur Reinigung von Schwefel von den unerwünschten Elementen Arsen, Tellur und Selen verwenden. C. S.

661.63... *Theorie und Praxis des Rohphosphataufschlusses mit Salpetersäure.* M. H. R. J. Plusje, London 1951. – Die Verwendung von Salpetersäure zum Aufschluß von Rohphosphat (vgl. Chimia *5*, 289, 1951) hat gegenüber der von Schwefelsäure den Vorteil, daß mit ihr eine wertvolle Düngerkomponente eingeführt wird. Andererseits stellt die Phosphorkomponente für das Nitrat eine die Explosionsgefahr herabsetzende Füllsubstanz dar. Unter Berücksichtigung der Phasenregel läßt sich sowohl Mono- als auch Dicalciumphosphat erhalten. Wenn man die zum Aufschluß des Rohphosphates verwendete Salpetersäure nachher mit Ammoniakgas neutralisiert, so kann man einen aus Dicalciumphosphat und Ammoniumnitrat bestehenden Mischdünger erhalten. C. S.

### Metallurgie / Métallurgie

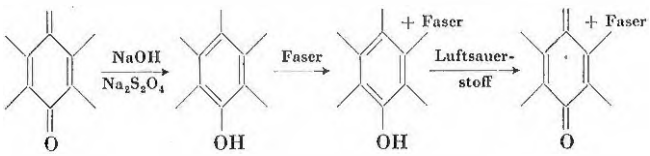
669.71... *Das elektrolytische und das chemische Polieren von Aluminium.* H. Hug, Aluminium Suisse *2*, 4–13 (1952). – Höchste Glanzwirkung und größtes Reflexionsvermögen, wie es durch mechanisches Polieren nicht möglich ist, erreicht man bei Reinst-Al 99,99 % und gewissen aus Reinstmetall hergestellten Sonderlegierungen; für weniger hohe Ansprüche genügt auch noch ein Reinheitsgrad von Al 99,9 %.
A. Koller

### Allgemeine organische Industrien
### Industries inorganiques générales

665.54... *Aromatisierendes Kracken von Kohlenwasserstoffölen.* Ch. Weizmann et al., Ind. Eng. Chem. *43*, 2312–8 (1951). – Aus nicht oder nur teilweise aromatischen Kohlenwasserstofffraktionen kann man beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch mit Füllkörpern versehene Röhren bei einer Temperatur von 630–680 °C, einem Druck von 1–3 Atm. und Einhalten einer bestimmten Durchströmgeschwindigkeit ein Reaktionsprodukt erhalten, das etwa zur Hälfte aus einem flüssigen Anteil besteht, der fast ausschließlich aus einer vollständigen Reihe vom Benzol bis zu den kompliziertesten mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt ist. Die andere Hälfte des Reaktionsproduktes ist gasförmig und besteht vorwiegend aus ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Äthylen, Propylen, Butylen, Isobutylen und etwas Butadien. C. S.

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

668.8... *Cibanonfarbstoffe.* W. Kern, Ciba-Rdsch. Nr. 100, 3695–7 (1951). – Während man ursprünglich unter anthrachinoiden Küpenfarbstoffen nur die sich direkt vom Anthrachinon ableitenden verstand, umfaßt heute dieser Begriff mit Ausnahme der Indigoiden eigentlich alle übrigen Küpenfarbstoffe. Die Vertreter dieser Farbstoffklasse weisen als Gemeinsames ein oder mehrere p-chinoide Systeme auf, die ineinander übergreifen können. Durch die Einwirkung von Natriumhydrosulfit wird mindestens eine chinoide Struktur in eine benzoide übergeführt, in welchem Zustand der Farbstoff auf die pflanzliche Faser aufzieht. Die Behandlung des gefärbten Materials mit Luftsauerstoff bewirkt eine Umwandlung in den ursprünglichen Farbstoff, der nun mit der Faser fest verbunden ist. Der Vorgang kann schematisch wie folgt dargestellt werden:




In der Klasse der anthrachinoiden Küpenfarbstoffe wurde eine Reihe hochwertiger Farbstoffe geschaffen, zu denen die Cibanonfarbstoffe gehören. Dieses Sortiment umfaßt heute durch die ganze Farbenskala hindurch eine reiche Auswahl von Farbstoffen, die sich besonders durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien und Licht, sowie ihre Haltbarkeit im Waschprozeß und beim Tragen auszeichnen. C. S.

668.8... *Cibanogen, ein neues Sortiment von in saurem Dampf entwickelbaren Azofarbstoffen für den Direkt- und den Reservedruck.* H. Werdenberg, Ciba-Rdsch. Nr. 100, 3697–8 (1951). – Produkte zur Bildung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser werden vor allem für den direkten Druck verwendet. Solche können aus besonders stabilisierten pulverförmigen Gemischen von Naphtolen mit Diazoaminoverbindungen von Farbbasen bestehen. Hierher gehören die Cibanogenfarbstoffe. Sie ergeben wasch-, chlor- und lichtechte Artikel aus Baumwolle, Kunstseide und anderen vegetabilischen Fasern. Die mit ihnen hergestellten Druckfarben besitzen eine fast unbegrenzte Haltbarkeit. Sie sind in sauren Dämpfen entwickelbar, eignen sich zur Kombination mit einer Reihe anderer Farbstoffe und ermöglichen lebhafte Buntreserven. C. S.

677.3/44... *Einige Bemerkungen über die Epicuticula der Wolle.* G. J. Schuringa et al., Experientia *8*, 57–8 (1952). – Sowohl mit Hilfe des Elektronenmikroskopes als auch des Phasenkontrastmikroskopes kann gezeigt werden, daß das tierische Haar von einer dünnen Membran, der Epicuticula, umschlossen ist. Sie besteht ebenfalls aus Protein und enthält alle Aminosäurereste, welche man in Wolle findet. C. S.

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

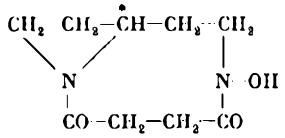
615.2... *Die intravenöse Schwefeltherapie.* R. Kron, Schweiz. med. Wschr. *81*, 963–7 (1951). – Während bei der intramuskulären Rheumabehandlung mit meist in Öl suspendiertem kolloidalem Schwefel ein schmerzhaftes Infiltrat entsteht, was eine unspezifische Reizkörpertherapie mit komplexen Wirkungen bedeutet, stellt die intravenöse Anwendungsweise einer durch feinste Verreibung von kolloidalem Schwefel hergestellten Suspension («Sulfinven») einen isolierten Effekt auf das reticoendotheliale System, vergleichbar dem der Schwermetallsole, dar. Die intravenöse Schwefeltherapie zeigt nur unbedeutende Nebenwirkungen (namentlich Gefäßreaktionen) und soll, abgesehen von einer gut geleiteten Badekur, Wirkungen entfalten, die bei keiner anderen Behandlung beobachtet werden. Diese Behandlungsweise scheint besonders gut im höheren Alter vertragen zu werden. C. S.

615.31... *Unsere Erfahrungen mit dem Sulfonamidpräparat Paradin (Hommel).* K. Markiewicz et al., Schweiz. med. Wsch.

*82*, 264–5 (1952). – Bei einer Anzahl von Lungen-, Nieren- und Knochentuberkulosen mit cystischen Urinbefunden und von Lungentuberkulose und Bronchiektasien mit mischinfiziertem Sputum, welche zum Teil auf Antibiotika und Sulfonamide oft schlecht ansprechen, wurden mit Paradin (Hommel) gute Erfolge erzielt. Es handelt sich um ein Mischpräparat von Sulfadiazin, Sulfamerazin und Sulfathiazol. Das Mittel wurde gut vertragen; Nierenkomplikationen und Agranulocytose wurden nicht beobachtet. C.S.

615.32... *Isolierung von Vitamin $B_{12}$ aus Leberextrakt sowie aus Rückständen der Streptomycinfabrikation.* O. Schindler und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta *35*, 307–16 (1952). – Vitamin $B_{12}$, ein Bestandteil des tierischen Proteinfaktors für Hühner und Schweine, der mit dem antiperniciösen Anämie-Faktor identisch zu sein scheint, wurde anfangs 1948 aus Leber, später auch aus Rückständen der Gewinnung gewisser Antibiotika erhalten. Sowohl die Isolierung aus Leberextrakt als auch aus Rückständen der Streptomycinfabrikation kann durch Ausschütteln aus wässeriger Lösung mit Phenol-Chloroform-Mischungen verschiedener Konzentrationen und Adsorption aus methanolischer Lösung an Aluminiumoxyd vorgenommen werden. C.S.

615.32... *Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des Nocardamins.* A. Stoll, J. Renz und A. Brack, Helv. Chim. Acta *34*, 862–73 (1951). – Das aus einer Nocardia-Art *(Actinomycetaceae* Buchanan) isolierte Nocardamin hat vermutlich die Strukturformel



Es besitzt eine spezifisch antibiotische Wirkung gegenüber Mycobakterien, ist dagegen unwirksam gegenüber Staphylokokken und Streptokokken, Coli-, Typhus- und Dysenteriebakterien, sowie gegenüber Hefen und Schimmelpilzen. C.S.

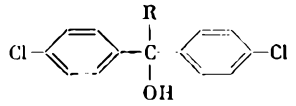
615.32... *Neue herzwirksame Glykoside aus der weißen Meerzwiebel.* A. Stoll und W. Kreis, Helv. Chim. Acta *34*, 1431–59 (1951). – Die herzwirksamen Glykoside der weißen Meerzwiebel *(Scilla maritima* L. = *Urginea maritima* Baker*)* bestehen vorwiegend aus Scillaren A, an dessen Steroidkomponente vom Scilla-Bufo-Typ eine Zuckerkette aus Rhamnose und einer endständigen Glucose an das Sauerstoffmolekül der 3-Stellung angehängt ist. Die Glucose kann durch das in der Zwiebel enthaltene Ferment Scillarenase oder auch durch andere Fermentsysteme abgespalten werden, so daß das glucosefreie Proscillaridin A entsteht. Neben diesen beiden Glykosiden konnten noch acht weitere, bisher unbekannte, stark herzwirksame Glykoside isoliert werden. Wahrscheinlich enthält aber die Meerzwiebel noch weitere Wirkstoffe. Diese schon im Altertum verwendete Heilpflanze erzeugt demnach herzwirksame Glykoside in einer erstaunlichen Mannigfaltigkeit. C.S.

615.36... *Prostatahypertrophie und Prostatakrebs.* E. Allemann, Schweiz. med. Wschr. *82*, 147–54 (1952). – In der Annahme, daß die bei einer großen Anzahl älterer Männer auftretende Prostatahypertrophie auf ein relatives Zuviel an weiblichem Hormon zurückzuführen sei, wurde zur Bekämpfung dieser Erscheinung Testosteron vorgeschlagen. In vorliegender Arbeit wird aber die konservative Therapie der Prostatahypertrophie mit androgenen Hormonen abgelehnt. Sie ist in der Regel nutzlos, kann aber latente Karzinome der Außendrüse aktivieren. Dagegen wird die Behandlung mit dem östrogenen Hormon empfohlen. C.S.

615.36... *Polyvinylalkohol-polyschwefelsäureester als Modellsubstanzen für synthetische Heparine.* E. Patat und K. Vogler, Helv. Chim. Acta *35*, 128–38 (1952). – In Anlehnung an die Zusammensetzung des blutgerinnungshemmenden Heparins als einer Mucoitinpolyschwefelsäure werden die aus der Kunststoffindustrie bekannten Polyvinylalkohol-polyschwefelsäureester als Modellsubstanzen für synthetische Heparine vorgeschlagen. Sie werden am besten durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf hochpolymeren Polyvinylalkohol in Gegenwart organischer Basen, wie Pyridin, hergestellt. Sie bilden viskose Lösungen und zeigen in der Tat blutgerinnungshemmende Wirkungen. Es konnte festgestellt werden, daß sowohl die gerinnungshemmende Wirkung als auch die Toxizität mit steigendem Polymerisationsgrad und Schwefelgehalt zunehmen. C.S.

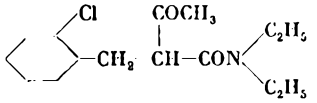
615.36... *Observations cliniques sur l'emploi de l'«Embran» (Schweiz. Serum- und Impfinstitut) dans les affections de l'appareil circulatoire.* E. Cecchi, Schweiz. med. Wschr. *81*, 287–8 (1951). – La possibilité d'influencer favorablement le cours de certaines maladies de l'appareil circulatoire humain au moyen d'une thérapie à base d'extraits d'organes est reconnue de tous. Une action vasodilatrice efficace est constatée avec l'«Embran», un extrait de muscles et de tissus vasculaires. C.S.

615.77... *Über zwei neue Akarizide aus der Gruppe der Di-(p-chlorphenyl)-carbinole.* R. Gassner, Experientia *8*, 65–7 (1952). – Während DDT auf Spinnmilben nicht abtötend wirkt, ja sogar eine Beschleunigung der Eibildung und -ablagerung begünstigt, konnte mit chemisch sehr nahe verwandten Körpern aus der Gruppe der Di-(p-chlorphenyl)-carbinole



eine sehr gute, zum Teil praktisch selektive akarizide Wirkung beobachtet werden. Es handelt sich um 1-Äthoxymethyl-1,1-di-(p-chlorphenyl)-carbinol (R = $CH_2OC_2H_5$) und 4,4'-Dichlorbenzilsäure-äthylester (R = $COOC_2H_5$). Sie zeigen eine Kontaktgiftwirkung gegen alle Entwicklungsstadien der roten Spinnen. Die Nützlingsfauna wird durch diese Mittel nicht geschädigt. C.S.

615.77... *Insect-Repellents.* G. E. Utzinger, Angew. Chem. *63*, 430–4 (1951). – Als insektenabhaltende Mittel (Insect-Repellents, Insectifuges) bezeichnet man Substanzen oder Substanzgemische, welche Insekten davon abhalten, sich auf der Haut niederzulassen und Blut zu saugen. Die Armee der USA verwendete im Kriege eine Mischung von Dimethylphtalat, 2,2-Dimethyl-2,3-dihydro-$\gamma$-pyron-6-carbonsäure-n-butylester und 2-Äthylhexandiol(1,3). Diese wirkte aber unter dem Einfluß von Feuchtigkeit, Hitze und Schweiß sehr unangenehm auf die Haut und war auch schädlich für gewisse Gegenstände, namentlich solche aus Kunststoffen. Ein Mittel, welches höheren Ansprüchen genügt, enthält gemischte Chlorbenzoesäure-dialkylamide (KIK-Geigy). Es ist aber nicht ganz ohne Einfluß auf die Haut. In der Wirkung vergleichbar, aber ohne Geruch und ohne ein verändertes Gefühl auf der Haut hervorzurufen, bringen o-Chlor-benzyl-acetessigsäure-dialkylamide



eine Vervollkommnung in kosmetischer Hinsicht. C.S.

## Kautschuk und Kunststoffe
## Caoutchouc et autres matières plastiques

678.... *Ligninverstärkte Nitril-, Neopren- und Naturkautschuke.* J. J. Keilen et al., Ind. Eng. Chem. *44*, 163–7 (1952). –

Als Ersatz des relativ teuren und knappwerdenden Lampenrußes kann das in großen, überschüssigen Mengen anfallende Lignin zur Verstärkung von natürlichen und gewissen künstlichen Kautschukarten dienen. Am besten eignet sich das in Säure unlösliche Lignin, welches bei der Gewinnung von Sulfatzellstoff anfällt. Ungeeignet sind im allgemeinen die beim Sulfitzellstoffverfahren anfallenden, in Säuren löslichen Ligninsulfonate. Die Rückstände der Holzverzuckerung müssen zuerst einer Reinigung unterzogen werden. Die geprüften Kautschuk-Lignin-Produkte zeigen ebenso gute, teilweise sogar bessere Füllstoffeigenschaften als die gebräuchlichen Kautschuk-Ruß-Erzeugnisse. Da Lignin das niedrige spezifische Gewicht von 1,3 hat, wird es in vorteilhafter Weise auch dort eingesetzt, wo es auf möglichst geringes Gewicht des fertigen Produktes ankommt. Seine Farbkraft ist nur gering, so daß die Wirkung von zugesetzten Farbpigmenten höchstens bei ganz zarten Tönen beeinträchtigt wird. C.S.

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

664.6/.7... *Verbesserung der Backfähigkeit und Bleichen von Mehl.* C.G. Harrel, Ind. Eng. Chem. *44*, 95–100 (1952). – Bei den sogenannten Mehlverbesserungsmitteln unterscheidet man solche, die nur bleichen, wie Stickstoffperoxyd und Benzoylperoxid, von solchen, die gleichzeitig auch die Backfähigkeit des Mehles verbessern, wie Chlor und Stickstofftrichlorid. Stickstofftrichlorid wurde in den USA während längerer Zeit benutzt. Wegen seiner giftigen Wirkung auf den tierischen Organismus wurde es aber 1949 durch Chlordioxyd ersetzt, das diesen Nachteil nicht besitzen soll. Seine mehlverbessernde Wirkung scheint etwa die gleiche zu sein wie die von Stickstofftrichlorid, während das Bleichvermögen um 20 % geringer ist. Von 32 Ländern haben aber 9, worunter die Schweiz und Frankreich, den Zusatz von Bleichmitteln zu Mehl nicht gestattet. C.S.

## Nouveaux brevets suisses  Neue Schweizer Patente  Nuovi brevetti svizzeri

### Elektrochemie

#### *1. Elektrolytische Abscheidung von Metallen*

*Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh (USA):*

**274247** (P 47). Nickel oder Kobalt enthaltende Überzüge mittels eines periodisch gewendeten Stromes, wobei der zu überziehende Gegenstand während weniger als 2 Sekunden kathodisch und während einer Dauer von $^1/_3$ bis $^1/_{10}$ der Kathodenperiode anodisch ist.

*Francis Cowles Frary, Oakmont (USA):*

**275504 (P 48). Gewinnung von Gallium aus einer mit Gallium angereicherten Aluminiumanodenlegierung, die bei der elektrolytischen Aluminiumraffination erhalten wird. Das Gallium wird mit einer Alkalihydroxydlösung herausgelöst und aus dieser Lösung als Metall abgeschieden.**

*Jacques Fondal, New York (USA):*

**277733** (P 39). Reines Mangan durch Elektrolyse einer ein Mangansalz enthaltenden Lösung, aus der man die anderen Schwermetalle mittels einer Schwefelionen bildenden Substanz niedergeschlagen und abfiltriert hat.

**278337 (P 42). Anode zur Manganabscheidung, welche mindestens an der Oberfläche aus einem im Anolyten unlöslichen, weniger als 3% Silber enthaltenden Leiter besteht.**

*Pforzheimer Elektrizitätsgesellschaft, Pforzheim (Deutschland):*

**277997** (P 49). Abscheidung von Gold oder Goldlegierungen aus einem Elektrolyten, dessen Alkalischwerden durch eine Puffersubstanz mit saurem Charakter verhindert wird, wobei der *p*H-Wert unter 7,5 gehalten wird.

#### *2. Anodisches Glänzen und Polieren von Metallen*

*The Mond Nickel Company Limited, London:*

**277029** (P 43). Die elektrolytische Abtragung wird mindestens einmal durch ein Abschmirgeln der Oberfläche unterbrochen.

*Jacquet Hispano-Suiza, Montreuil-sous-Bois (Frankreich):*

**277326** (P 43). Anodisches Polieren von Nickel und seinen Legierungen unter gleichzeitiger Abscheidung von gelöstem Nickel mittels eines chlorionenhaltigen Elektrolyten, der 3–76 % Schwefelsäure und einen Gehalt an Säure von insgesamt 50–95 % aufweist.

### Metallurgie

#### *1. Herstellung von Eisen und Stahl*

*Österreichisch-Alpine Montangesellschaft, Wien:*

**275869** (P 48). Einschlußarmer Stahl im basisch betriebenen Elektroofen. Das nach der Entschwefelung abgeschlackte Bad wird über den gewünschten C-Gehalt aufgekohlt und dann gefrischt, wobei die gebildete Oxydschlacke bis zum Abstich auf dem Bade verbleibt.

*Hüttenwerke Ruhrort-Meiderich Aktiengesellschaft, Duisburg-Ruhrort (Deutschland):*

**276773** (P 50). Basisches Windfrischverfahren, bei dem ein Teil des erforderlichen Kalkes als Kalkstein zugesetzt wird.

*The British Cast Iron Research Association, Birmingham (Großbritannien):*

**278656** (P 48). Graugußeisen (mit körnigem Graphit) durch Behandeln von geschmolzenem Eisen bei mindestens 1650 °C mit einer Calcium abgebenden Substanz.

#### *2. Oberflächenhärtung von Stahl*

*The Nitralloy Corporation, New York (USA):*

**276211** (P 43). Nitrierung mit ammoniakhaltigem Gas in zwei Stufen, wobei in der zweiten Stufe mit einer höheren Dissoziation des $NH_3$ als in der ersten Stufe gearbeitet wird. Dadurch kann die Bildung einer spröden Nitridschicht vermieden werden.

*Svit, národní podnik, Gottwaldov (Tschechoslowakei):*

**276785** (P 48). Einsatzhärtepulver durch Tränken von körniger Holzkohle mit einer Lösung von Natrium- und Bariumformiat.

*Gebr. Böhler & Co. AG., Wien:*

**277400 (48). Erhöhung des Widerstandes der Oberfläche von Stahlteilen gegen Verschleiß, insbesondere bei hohen Temperaturen, indem die Oberfläche einen metallischen Überzug erhält, der durch Diffusion innig mit dem Stahlteil verbunden und (durch Zementieren und/oder Nitrieren) gehärtet wird.**

#### *3. Schutzüberzüge auf Metallen*

*The Walterisation Company Limited, Croydon (Großbritannien):*

**275162 (P 46). Wässerige Lösung für die Herstellung von Schutzschichten auf Metallen, enthaltend ein Metallphosphat und ein komplexes Metallophosphat (z.B. Zinkophosphat) von Ammonium.**

*Dr. Max Schenk, Basel (Schweiz):*

**275809** (48). Schutzschichten auf Aluminium und dessen Legierungen durch Behandeln mit einer wässerigen, Chromat enthaltenden Lösung, die mindestens 2,5 Mol per Liter eines Ätzalkalis aufweist, wobei das Molverhältnis von Ätzalkali : Chromat sich wie 2,2 : 1 bis 45 : 1 verhält.

*The Pyrene Company Limited, Brentford (Großbritannien):*

**277327 (P 48). Phosphatüberzug auf Metallen durch Anwendung einer Phosphatlösung, die 0,01 bis 2 % eines wasserlöslichen Celluloseäthers enthält.**

*American Chemical Paint Company, Ambler (USA):*

**278605** (P 48). Korrosionsbeständiger Überzug auf Aluminium oder dessen Legierungen durch Einwirkung einer Lösung, die Phosphat-, Chromat- und Fluorionen enthält, wobei das Verhältnis $F : CrO_3$ zwischen 0,17 : 1 und 2,6 : 1 beträgt und der *p*H-Wert zwischen 3,2 und 7,0 liegt. W. Tschudi

SCHLUSS DES REDAKTIONELLEN TEILS

CHIMIA

Volumen 6 Fasc. 5 1952 Pag. 105 – 128

# DECHEMA und ACHEMA

*Ein kurzer Rückblick auf die Entwicklung der planvollen Gemeinschaftsarbeit zwischen Chemiker und Ingenieur*

Von Herbert Bretschneider

Senator e.h., Senator e.h., Dr. phil., Dipl.-Chem., Geschäftsführendes Vorstandsmitglied der DECHEMA, Frankfurt am Main

Die Idee gebiert die Tat! So steht am Anfang der Reihe vieler Einzeltaten die Idee Max Buchners: Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet des chemischen Apparatewesens durch planvolle Gemeinschaftsarbeit zwischen Chemiker und Ingenieur zu fördern. Er schuf dafür zwei Begriffe und gab diesen Begriffen Inhalt. DECHEMA, das ist die Abkürzung für «Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen», und ACHEMA, das ist die Abkürzung für «Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen».

Zunächst bedurfte es des Beweises, daß die Gemeinschaftsarbeit zwischen Chemiker und Ingenieur und die Forschung auf dem Gebiet des chemischen Apparatewesens Notwendigkeiten sind. Zudem stand die außerordentliche Größe und die Bedeutung dieses Gebietes *1918* nur wenigen, vielleicht sogar nur Max Buchner, der mit seltener Intuition begabt war, klar vor Augen.

Um diesen Beweis zu führen, schuf Max Buchner *1920* die ACHEMA, Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen, deren erste in Hannover im Zusammenhang mit der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker stattfand. Eine kleine Zahl von nur 75 Erzeugern chemischer Apparate folgte dieser ersten Einladung, und auf einer Netto-Ausstellungsfläche von 560 m² waren die chemischen Apparate für Laboratorium und Betrieb erstmals versammelt. Trotz der geringen Größe war der Eindruck ein nachhaltiger. Bereits *1921* folgte die zweite ACHEMA in Stuttgart und *1922* die dritte ACHEMA in Hamburg. Infolge der in Deutschland eintretenden Inflation wurde diese Entwicklung unterbrochen. Sie fand *1925* mit der ACHEMA IV in Nürnberg ihre Fortsetzung.

In welcher Weise diese Entwicklung schließlich verlief, zeigt die folgende Zusammenstellung:

| ACHEMA | Aussteller | Nettofläche* | Besucherzahl |
|---|---|---|---|
| I 1920 | 75 | 560 m² | unbekannt |
| II 1921 | 91 | 1350 m² | " |
| III 1922 | 139 | 1400 m² | " |
| IV 1925 | 112 | 2650 m² | 8173 |
| V 1927 | 266 | 5260 m² | 24000 |
| VI 1930 | 353 | 9000 m² | 40000 |
| VII 1934 | 367 | 8500 m² | 48000 |
| VIII 1937 | 416 | 12975 m² | 103650 |
| IX 1950 | 438 | 10700 m² | 125000 |

* Das ist die Fläche, die lediglich von den Ausstellungsständen (ohne Wege und Straßen in den Hallen) in Anspruch genommen wird.

Der Beweis war im vollen Umfange gelungen, und damit wurden weitere Entwicklungen ausgelöst, die hier nur kurz angedeutet sein können:

*1926* wurde in Kiel die Fachgruppe für chemisches Apparatewesen des Vereins Deutscher Chemiker, die seit 1918 Trägerin der Idee der planvollen Gemeinschaftsarbeit zwischen Chemiker und Ingenieur war, umgewandelt in einen selbständigen technisch-wissenschaftlichen Verein, die DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen.

*1927* wird auf Betreiben der DECHEMA ein eigenes Organ für das Gebiet des chemischen Apparatewesens in Form der Zeitschrift «Die Chemische Fabrik» als zweite Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker geschaffen. Heute führt diese Zeitschrift den Namen «Chemie-Ingenieur-Technik».

*1928* wird in Karlsruhe auf Initiative von Prof. Dr. R. Plank mit Unterstützung der DECHEMA und des wirtschaftlichen Fachverbandes für Apparatebau das «Institut für Apparatebau» unter Leitung von Prof. Dr. E. Kirschbaum an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe begründet.

*1930* folgt das «Institut für Verfahrenstechnik an der Technischen Hochschule in Danzig» unter der Leitung von Prof. Dr. Ing. Thormann. Gegenwärtig erleben wir die Schaffung von Instituten für Verfahrenstechnik an den Technischen Hochschulen in Aachen, München, Braunschweig und Hannover nach dem Vorbild und auf Grund der Erfahrungen von Karlsruhe.

Ab etwa *1932* gibt Arnold Eucken gemeinsam mit M. Jakob das grundlegende Werk «Der Chemie-Ingenieur» heraus. Etwa *1934* entsteht bei dem Verein Deutscher Ingenieure der Fachausschuß für Verfahrenstechnik.

*1936* wird die Max-Buchner-Forschungsstiftung bei der DECHEMA begründet mit dem ausschließlichen Ziele, die Forschung auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens und der Verfahrenstechnik zu fördern.

Die DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, hat sich damit als Katalysator und Anreger hervorragend bewährt. Heute ist das Gebiet des chemischen Apparatewesens und der chemischen Verfahrenstechnik ein anerkanntes Wissensgebiet eigener Prägung. Darüber hinaus entwickelte sich die DECHEMA mehr und mehr zum europäischen Zentrum des chemischen Apparatewesens. Zahlreiche Veröffentlichungen, zahlreiche Ausschüsse, nicht zuletzt die auf

dem Gebiete der Normung tätigen, arbeiten ständig an der weiteren Erreichung des Zieles, der immer enger werdenden Zusammenarbeit zwischen Chemiker und Ingenieur.

Mit der ACHEMA-X-Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen wird ein neuer Höhepunkt in dieser Entwicklung erreicht. Diese Tagung wird eine Bedeutung und einen Umfang erhalten, wie sie in Europa wohl noch keine technisch-wissenschaftliche Tagung für sich in Anspruch nehmen konnte. Die Société de Chimie Industrielle verbindet ihren 25. Congrès International de Chimie Industrielle mit der DECHEMA-Jahrestagung 1952, und damit wurde, nicht zuletzt auch auf Grund der uneingeschränkten Unterstützung durch den Schweizerischen Chemiker-Verband, der Grundstein für ein europäisches Treffen auf dem Gebiete der Chemie und ihrer Technik gelegt. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker hält zur gleichen Zeit ihre Hauptversammlung 1952 ab und weitere elf[1] in- und ausländische hochangesehene technisch-wissenschaftliche Vereine werden am europäischen Treffen in Frankfurt am Main vom 18.–25. Mai 1952 teilnehmen.

Chemiker, Ingenieure, Chemie-Ingenieure, Physiker, Metallurgen und überhaupt alle Fachleute des großen Gebietes der chemischen Technik wird das «Europäische Treffen für chemische Technik» und die ACHEMA-X-Ausstellungstagung vereinen. Durch den Gedankenaustausch zwischen Apparate-Hersteller und Apparate-Gebraucher wird der weiteren Entwicklung auf dem für Wissenschaft und Technik gleichermaßen bedeutsamen Gebiet des chemischen Apparatewesens der Weg bereitet. Dem einzelnen Tagungsteilnehmer wird eine seltene Möglichkeit geboten, seine Kenntnisse zu vertiefen und seine freundschaftlichen Beziehungen zu erweitern.

[1] Asociacion Nacional de Quimicos de España, Madrid,
Association Luxembourgeoise des Ingénieurs Diplômés, Luxembourg,
Kemian Keskusliitto – Kemiska Centralförbundet, Helsingfors,
Kemiska Sällskapet, Stockholm,
Koninklijk Instituut van Ingenieurs, Afdeling voor Chemische Technick, Amsterdam,
Società Chimica Italiana, Rom,
Technical Chamber of Greece, Chemical Engineers' Department, Athen,
Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf,
Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf,
Verein Griechischer Chemiker, Athen,
Verein Österreichischer Chemiker, Wien.

# Die physikalischen und mathematischen Grundlagen der Wärme- und Stoffübertragung

Von Dr. Ing. habil. K. Nesselmann, Wiesbaden

## I. Allgemeines

Große Gebiete der chemischen Verfahrenstechnik werden von den Gesetzen der Wärme- und Stoffübertragung beherrscht. Hierher gehören sämtliche Apparate zur Wärmeübertragung und solche Einrichtungen, in denen Diffusionsvorgänge auftreten. Soll beispielsweise aus einem Gemisch von Luft und Wasserdampf der letztere entfernt werden, so kann man das Gemisch an gekühlten Wandungen vorbeiführen, an denen der Wasserdampf kondensiert. Es findet dabei dauernd ein Stofftransport des Wasserdampfes in Richtung auf die gekühlte Wand statt. Die gekühlte Wand kann auch durch einen Stoff ersetzt werden, der den Wasserdampf absorbiert. Die Gesetzmäßigkeiten sind dann die gleichen. Umgekehrt kann auch von einer Oberfläche aus ein Stoff in ein anderes Gas hinein verdunsten.

Daß die Wärme- und Stoffübertragung unter einheitlichen Gesichtspunkten betrachtet werden kann, ja sogar oft betrachtet werden muß, liegt einerseits daran, daß die mathematischen Grundlagen für beide Vorgänge sehr ähnlich, unter bestimmten Voraussetzungen sogar identisch sind. Andererseits treten in ein und demselben Apparat oft beide Vorgänge gleichzeitig auf, so daß sie sich überdecken. Als Beispiel sei wiederum die Entfernung von Wasserdampf aus Luft durch Auskondensieren aufgeführt. Außer dem oben bereits erwähnten Stofftransport in Richtung der gekühlten Wand tritt noch in derselben Richtung ein Wärmetransport auf, denn die Temperatur des Gemisches muß dauernd gesenkt, d. h. es muß abgekühlt werden.

Es gibt eine große Anzahl von ausführlichen Darstellungen der Wärme- und Stoffübertragung[1]. Im folgenden soll das Grundsätzliche der beiden Vorgänge und die Methoden ihrer Vorausberechnung allgemein aufgezeigt werden.

## II. Wärmedurchgang und Diffusion

Dem Wärmedurchgang entspricht die Diffusion. Wir betrachten zunächst den ersteren. In Abb. 1 ist die Schicht eines Stoffes dargestellt. Es bedeutet

[1] H. Gröber und S. Erk, *Die Grundgesetze der Wärmeübertragung*, Springer, Berlin 1933; M. ten Bosch, *Die Wärmeübertragung*, Springer, Berlin 1936; A. Schack, *Der industrielle Wärmeübergang*, Stahleisen, Düsseldorf 1948; K. Nesselmann, *Die Grundlagen der angewandten Thermodynamik*, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1950; A. Busemann, *Der Wärme- und Stoffaustausch*, Springer, Berlin 1933; E. Eckert, *Einführung in den Wärme- und Stoffaustausch*, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949; W. Matz, *Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik*, Steinkopff, Frankfurt 1949; G. Ackermann, *Wärmeübergang und molekulare Stoffübertragung im gleichen Feld bei großen Temperatur- und Partialdruckdifferenzen*, VDI-Forsch.-Heft 382 (1937); *Taschenbuch «Hütte»*, Bd. 1, Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin 1949.

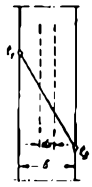


*Abb. 1.* Erläuterung des Wärmedurchgangs

$t_1$ die höhere Temperatur auf der linken Seite der Schicht (°C),
$t_2$ die tiefere Temperatur auf der rechten Seite der Schicht (°C),
$\lambda$ die Wärmeleitzahl (kcal/m h grd),
$F$ die Fläche normal zur Schicht (m²),
$dx$ das Längendifferential in Richtung normal zur Fläche ($m$),
$\delta$ die Dicke der Schicht ($m$),
$dt$ das Temperaturdifferential in Richtung normal zur Fläche (°C).

Dann ist die durch die Schicht strömende Wärmemenge

$$Q = -\lambda \frac{dt}{dx} F = \frac{\lambda (t_1 - t_2)}{\delta} F \text{ kcal/h.} \qquad (1)$$

In Abb. 2 ist die Schicht eines Gemisches aus zwei Gasen (′) und (″) dargestellt.

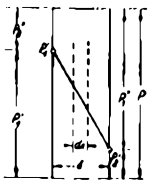


*Abb. 2.* Erläuterung der Diffusion

Es sei

$P$ der Gesamtdruck (kg/m²),
$P_1'$ der höhere Teildruck des Gases (′) auf der linken Seite der Schicht (kg/m²),
$P_2'$ der tiefere Teildruck des Gases (′) auf der rechten Seite der Schicht (kg/m²),
$P_1'' = P - P_2'$ der höhere Teildruck des Gases (″) auf der rechten Seite der Schicht (kg/m²),
$P_2'' = P - P_1'$ der tiefere Teildruck des Gases (″) auf der linken Seite (kg/m²),
$T$ die absolute Temperatur der Gasschicht (°K),
$k$ die Diffusionszahl (m²/h),
$dP'$ der Teildruckabfall des Gases (′) auf das Längendifferential $dx$,
$dc'$ der Konzentrationsabfall des Gases (′) auf das Längendifferential $dx$ (kmol/m³).

Dann ist die Anzahl der Mole $N'$ des Gases (′), die stündlich von links nach rechts diffundieren,

$$N' = -k \frac{dc'}{dx} F. \qquad (2)$$

Nun ist aber mit $\gamma'$ als spezifischem Gewicht des Gases (′) in kg/m³ und $m'$ als Molekulargewicht

$$c' = \frac{\gamma'}{m'}. \qquad (3)$$

Ferner ist nach der Zustandsgleichung für Gase

$$\gamma' = \frac{P'}{R'T} \qquad (4)$$

mit $R'$ als Gaskonstante in m/grd. Multipliziert man Gl. (2) mit $m'$ und substituiert Gl. (3) und (4), so folgt für das stündlich diffundierende Gewicht des Gases (′)

$$G' = -\frac{k}{R'T} \frac{dP'}{dx} F = \frac{k}{R'T} (P_1' - P_2') F \text{ kg/h.} \qquad (5)$$

Man erkennt, daß Gl. (5) im Aufbau mit Gl. (1) identisch ist.

Bei den in Abb. 2 dargestellten Verhältnissen ist vorausgesetzt, daß auf der linken Seite in die Schicht so viel Gas (′) zugeleitet wird, als auf der rechten Seite verschwindet. Andererseits diffundiert auch das Gas (″) in Richtung seines Druckgefälles von rechts nach links. Es muß also vom Gas (″) auf der linken Seite ebensoviel verschwinden, als rechts zugeführt wird. Man nennt diesen Vorgang ein Problem mit «volldurchlässigen Grenzflächen», d. h. beide Gase können die Grenzflächen der Schicht durchdringen.

In der Praxis ist diese Voraussetzung in der Regel nicht erfüllt. Zwischen den beiden Wänden (Abb. 2) ströme feuchte Luft. Die rechte Wand sei gekühlt, die linke ungekühlt. Dann schlägt sich, sofern die Temperatur der rechten Wand unterhalb des Taupunktes liegt, Wasser auf der rechten Wandung nieder, und es tritt eine Diffusion des Wasserdampfes von links nach rechts ein, entsprechend dem Teildruckgefälle. Das Teildruckgefälle der Luft verursacht nun aber eine Luftdiffusion von rechts nach links. Da nun aber durch die linke Wandung keine Luft entfernt werden kann, entsprechend dem Entzug des Wasserdampfes an der rechten Wand, würde auf der linken Seite eine Stauung und damit eine Erhöhung des Gesamtdruckes eintreten, was nicht möglich ist. Es muß sich daher dem Diffusionsvorgang ein Strömungsvorgang von links nach rechts überlagern, der so viel feuchte Luft nach rechts befördert, daß ein Druckanstieg auf der linken Seite verhindert wird. Man spricht in diesem Fall von «halbdurchlässigen Grenzflächen». Es ist dann[2]

$$G' = -\frac{k}{R'T} \frac{P}{P - P'} \frac{dP'}{dx} F \text{ kg/h.} \qquad (6)$$

Man erkennt durch Vergleich von Gl. (5) und (6), daß für halbdurchlässige Grenzflächen $G'$ größer ist als bei volldurchlässigen Grenzflächen. Ist $P'$ sehr klein im Verhalten zum Gesamtdruck $P$, so geht Gl. (6) in (5) über.

### III. Wärme- und Stoffübergang bei erzwungener turbulenter Strömung

Die bisher abgeleiteten Beziehungen sind indessen für den praktischen Gebrauch noch nicht geeignet. Für die

[2] Vgl. K. Nesselmann, *Die Grundlagen der angewandten Thermodynamik*. Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1950.

Wärmeübertragung liegen die Verhältnisse beispielsweise folgendermassen: Durch ein Rohr, dessen Wand die tiefere Temperatur $t_w$ habe, ströme eine Flüssigkeit oder ein Gas mit der höheren Temperatur $t_F$. Der strömende Stoff wird dann Wärme an die Wandung abgeben. Selbstverständlich kann auch die Wandtemperatur höher und die Temperatur des strömenden Stoffes tiefer sein, wobei dann der Wärmestrom die umgekehrte Richtung hat. In den meisten praktischen Fällen wird die Strömung turbulent sein. Bei grober Betrachtung bedeutet dies, daß in einem fast das ganze Rohr ausfüllenden Kern außer der Hauptgeschwindigkeitskomponente der Strömung in axialer Richtung so erhebliche Geschwindigkeitskomponenten der makroskopischen Stoffteilchen auch senkrecht zur Achse vorhanden sind, daß die Temperatur in diesem Bereich ziemlich konstant ist. Man kann die Turbulenz mit einer Art Rührwirkung vergleichen. Lediglich in unmittelbarer Nähe der Wandungen ist eine laminare Grenzschicht vorhanden, von der man sagen kann, daß keine Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Wand vorhanden sind. Diese Grenzschicht hat also keine Rührwirkung und wird daher dem Wärmetransport den eigentlichen Widerstand entgegensetzen, so daß in dieser Grenzschicht der Temperaturabfall zur Wand hin stattfindet. Ihre Dicke hängt von den geometrischen Verhältnissen, der Geschwindigkeit und der Art des strömenden Mediums ab.

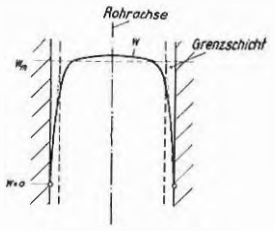



*Abb. 3.* Geschwindigkeitsverteilung in einem Rohr bei turbulenter Strömung

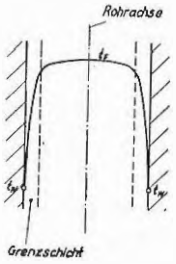



*Abb. 4.* Temperaturverteilung in einem Rohr bei turbulenter Strömung

In Abb. 3 und 4 sind die Verhältnisse dargestellt. Abb. 3 zeigt die Verteilung der Geschwindigkeit $w$ über dem Querschnitt des Rohres. Der gestrichelte Verlauf ist idealisiert, wobei dann $w_m$ die mittlere Geschwindigkeit bedeutet. Abb. 4 zeigt die Temperaturverteilung.

Man setzt nun die an die Wandung übergehende Wärmemenge

$$Q = \alpha (t_F - t_w)\, F \text{ kcal/h}, \qquad (7)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor $\alpha$ die Dimension kcal/m²hgrd hat und Wärmeübergangszahl genannt wird. Ist $(dt/dx)_0$ der Temperaturabfall in unmittelbarer Nähe der Wand, so ist auch

$$Q = -\lambda \left(\frac{dt}{dx}\right)_0 F. \qquad (8)$$

Dieselbe Betrachtung gilt beim Stoffübergang. Hat man es beispielsweise wieder mit einer Mischung aus Luft und Wasserdampf zu tun und läßt man den Wasserdampf, der im turbulenten Kern der Strömung im Rohr (Abb. 5) den Teildruck $P_F'$ habe, an der kalten Rohr-

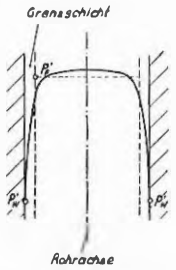



*Abb. 5.* Teildruck des diffundierenden Stoffes bei turbulenter Strömung in einem Rohr

wand auskondensieren, so ist der Teildruck des Wasserdampfes an der Wandung $P_w'$. Er entspricht dem Sättigungsdruck des Wassers bei der Temperatur der Rohrwand. Aus den vorher geschilderten Gründen wird die laminare Grenzschicht für die Stoffübertragung maßgebend sein, und man kann setzen

$$G' = \frac{\beta}{R'T} (P_F' - P_w')\, F \text{ kg/h}, \qquad (9)$$

$$G' = -\frac{k}{R'T} \left(\frac{dP'}{dx}\right)_0 F, \qquad (10)$$

entsprechend den Gl. (7) und (8). Es entsprechen sich also Wärmeleitzahl $\lambda$ und Diffusionszahl $k$ einerseits und Wärmeübergangszahl $\alpha$ und Stoffübergangszahl $\beta$ andererseits. Die Überlegungen bleiben die gleichen, wenn es sich nicht um ein Auskondensieren eines der Bestandteile aus einem Gasgemisch, sondern um Absorption oder Adsorption handelt. Maßgebend für $P_w'$ ist dann der Dampfdruck des Stoffes (') über dem Ab- bzw. Adsorptionsmittel. Bei praktischen Fragen kommt es in der Regel darauf an, bei gegebenen $t_F$ und $t_w$ bzw. $P_F'$ und $P_w'$ diejenige Fläche $F$ zu berechnen, die eine verlangte Wärme- oder Stoffübertragung gewährleistet. Man muß also für die verschiedenen Bedingungen der Apparate die Werte $\alpha$ und $\beta$ kennen.

Um zunächst einmal beim Wärmeübergang zu bleiben, wird man als erstes eine exakte Berechnung versuchen und diejenigen Differentialgleichungen aufstellen, die das Problem beherrschen.

Betrachten wir innerhalb des strömenden Stoffes einen Elementarraum, so gilt für diesen die Kontinuitätsgleichung. Ferner greifen an der im Elementarraum befindlichen Masse die Druck-, Reibungs- und Auftriebskräfte an, letztere bedingt durch den Unterschied im spezifischen Gewicht des betrachteten Teilchens im Vergleich zu den Nachbarteilchen. Diese Kräfte stehen mit den Trägheitskräften im Gleichgewicht. Diese Betrachtung führt zur Bewegungsgleichung. Schließlich kann auf den Elementarraum auch noch die Energiegleichung angewendet werden in der Weise, daß die dem Raum zuströmende Wärme gleich der ihn verlassenden Wärme ist. Nimmt man dazu noch die Zusammenhänge Gl. (7) und (8), nach denen $\alpha$ eine Funktion des Temperaturgradienten an der Wandung ist, so ließe sich aus den genannten Bezie-

hungen $\alpha$ exakt berechnen. Leider liegen jedoch die Verhältnisse so verwickelt, daß sich die Integration nur in ganz wenigen Sonderfällen durchführen läßt. Indessen gestatten Ähnlichkeitsbetrachtungen eine wesentliche Vereinfachung. Betrachtet man nämlich geometrisch ähnliche Systeme, bei denen sich auch alle übrigen in den erwähnten Gleichungen vorkommenden Größen an allen Stellen des Systems um konstante Faktoren unterscheiden, so findet man, daß das Problem durch vier dimensionslose Kennzahlen bestimmt wird, und zwar:

$$Nu = \frac{\alpha l}{\lambda} \quad \text{(Nusseltsche Kennzahl)}, \tag{11}$$

$$Re = \frac{w l}{\nu} \quad \text{(Reynoldssche Kennzahl)}, \tag{12}$$

$$Pe = \frac{w l}{a} \quad \text{(Pecletsche Kennzahl)}, \tag{13}$$

$$Gr = \frac{g l^3 (T_F - T_w) \varepsilon}{\nu^2}. \tag{14}$$

Hierin ist außer den früher schon verwendeten Zeichen

$w$ eine charakteristische Geschwindigkeit, z. B. die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Rohr,

$l$ eine charakteristische Länge des Systems, z. B. der Rohrdurchmesser oder die Länge einer Platte,

$\nu$ die kinematische Zähigkeit des strömenden Stoffes,

$a = \frac{\lambda}{c\gamma}$ die sogenannte Temperaturleitfähigkeit, wobei $\lambda$, $c$ und $\gamma$ bezichentlich Wärmeleitzahl, spezifische Wärme und spezifisches Gewicht des strömenden Stoffes bedeuten,

$g$ die Erdbeschleunigung,

$T_w$ die absolute Temperatur der Wand,

$T_F$ die absolute Temperatur des strömenden Stoffes,

$\varepsilon$ der räumliche Ausdehnungskoeffizient des strömenden Stoffes.

Für Gase ist $\varepsilon = 1/T$, so daß sich dann für die Grashofsche Kennzahl

$$Gr = \frac{g l^3}{\nu^2} \left(1 - \frac{T_w}{T_F}\right) \tag{15}$$

ergibt.

Die Grashofsche Kennzahl berücksichtigt den Auftrieb, der durch die Differenz der Temperaturen des strömenden Stoffes und der Wand erfaßt wird. Sind noch, z. B. bei Diffusionsvorgängen in Gasen, an verschiedenen räumlichen Stellen die mittleren Molekulargewichte des Gemisches an der Wand $M_w$ und im Inneren $M_F$ verschieden, so ergibt sich als Erweiterung von Gl. (15)

$$Gr = \frac{g l^3}{\nu} \left(1 - \frac{T_w M_F}{T_F M_w}\right). \tag{16}$$

Zuweilen leitet man aus den bisher erwähnten Kennzahlen noch eine weitere ab, nämlich

$$Pr = \frac{Pe}{Re} = \frac{\nu}{a} \quad \text{(Prandtlsche Kennzahl)}. \tag{17}$$

Für die Lösung der Aufgabe, d. h. für die Berechnung von $\alpha$, ergeben sich dann wahlweise folgende Zusammenhänge:

$$Nu = f_1 (Re;\ Pe;\ Gr), \tag{18}$$

$$Nu = f_2 (Re;\ Pr;\ Gr), \tag{19}$$

$$Nu = f_3 (Pr;\ Pe;\ Gr). \tag{20}$$

Welcher Art diese Funktionen sind, kann allerdings die Ähnlichkeitstheorie nicht angeben. Es hat sich jedoch experimentell herausgestellt, daß $Nu$ und damit $\alpha$ durch Potenzprodukte der Kennzahlen ausgedrückt werden kann. Für die erzwungene turbulente Strömung ergibt sich noch die Vereinfachung, daß die Auftriebskräfte im Vergleich zu den anderen vernachlässigt werden können, so daß $Gr$ aus den Gleichungen herausfällt.

Für tropfbare Flüssigkeiten folgt dann unter Verwendung von Gl. (19)

$$Nu = K_1 Re^{n_1} Pr^{n_2} \tag{21}$$

mit den Konstanten $K_1$, $n_1$, $n_2$.

Bei Gasen hängt $Pr$ aus Gründen, die in der kinetischen Gastheorie liegen, lediglich vom Adiabaten-Exponenten $\varkappa$ ab. Für Gase gleicher Atomzahl ist daher $Pr$ konstant.

Unter Verwendung von Gl. (20) würde für Gase also folgen

$$Nu = K_2 Pr^{m_1} Pe^{m_2}. \tag{22}$$

Nun lehrt die experimentelle Erfahrung, daß der Exponent $m_1$ von $Pr$ sehr klein ist, so daß $Pr^{m_1}$ in die Konstante einbezogen werden kann. Das ergibt

$$Nu = K_3 Pe^{m_2}. \tag{23}$$

Die Werte der Konstanten können je nach dem verwendeten geometrischen System (Rohr, Platte, Rohrbündel usw.) verschieden sein.

Für tropfbare Flüssigkeiten im Kreisrohr ist unter Zugrundelegen von Gl. (21) nach Kraussold[3] $K_1 = 0{,}024$, $n_1 = 0{,}8$ und $n_2 = 0{,}37$.

Bei Gasen ergeben sich für einige besonders wichtige Fälle die in Tab. 1 zusammengestellten Werte.

*Tab. 1.* Konstanten der Gl. (23) für einige wichtige Fälle[4]

| Kennzeichnung | $K_3$ | $m_2$ | $Nu$ | Gasgeschwindigkeit, bezogen auf |
|---|---|---|---|---|
| Gerades Rohr Durchmesser $d$ | 0,040 | 0,75 | $\frac{\alpha d}{\lambda}$ | mittlere Gasgeschwindigkeit im Rohr |
| Rohrbündel senkrecht angeströmt. Rohrdurchmesser $d$ | 0,075 | 0,75 | $\frac{\alpha d}{\lambda}$ | engste Stelle zwischen den Rohren |
| Strömung entlang einer ebenen Wand von der Länge $L$ | 0,075 | 0,75 | $\frac{\alpha L}{\lambda}$ | Strömungsgeschwindigkeit $w > 5$ m/s |

Handelt es sich nicht um ein kreisförmiges Rohr, sondern um einen beliebigen anderen Rohrquerschnitt, so kann auf Grund gewisser Ähnlichkeitsbetrachtungen der

[3] H. Kraussold, Forschg. Ing.-Wes. *4*, 39 (1933).

[4] *Taschenbuch «Hütte»*, Bd. I, Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin 1949. Siehe daselbst auch Angaben über weitere Systeme.

sogenannte gleichwertige Durchmesser $d_0$ angegeben werden, der dieselben Verhältnisse ergibt wie der vorgelegte Querschnitt.

Es ist
$$d_0 = \frac{4F}{U}, \tag{24}$$

worin $F$ der Querschnitt des Rohres oder Kanals und $U$ der Umfang der Fläche ist, die die Strömung begrenzt. So ist z. B. für den rechteckigen Kanal (Abb. 6)

$$d_0 = \frac{4ab}{a+b}$$

und für die Ringfläche des Doppelrohr-Wärmeaustauschers (Abb. 7)

$$d_0 = \frac{4\frac{\pi}{4}(D^2-d^2)}{\pi(D+d)} = \frac{D^2-d^2}{D+d}.$$

Auf diese Weise können alle Rohr- oder Kanalquerschnitte auf das Kreisrohr zurückgeführt werden.

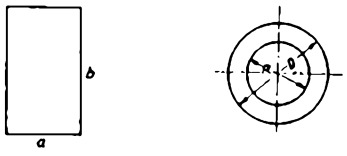



*Abb. 6 und 7.* Zur Berechnung des gleichwertigen Durchmessers

Betrachten wir nunmehr die Stoffübertragung, so können wir auch für diese dieselben Differentialgleichungen (Kontinuitätsgleichung, Bewegungsgleichung, Energiegleichung) aufstellen wie bei der Stoffübertragung. Gegenüber dieser besteht lediglich der Unterschied, daß an Stelle der Temperaturdifferenzen, die den Wärmetransport verursachen, nunmehr Druckdifferenzen treten, die den Stofftransport bewirken, und daß an Stelle der Temperaturleitfähigkeit $a$ die Diffusionszahl $k$ tritt. Sonst ist der mathematische Aufbau der Gleichungen genau derselbe. Sie müssen also auch identische Lösungen ergeben. An Stelle der Nusseltschen Kennzahl $Nu$ tritt gemäß Gl. (9) bzw. (10) $\frac{\beta l}{k}$; die Reynoldssche Kennzahl $Re$ bleibt bestehen und an Stelle der Prandtlschen Kennzahl $Pr$ tritt die dimensionslose Kennzahl $\left(\frac{\nu}{k}\right)$. Man erhält also durch Anwendung der Ähnlichkeitstheorie eine Lösnng

$$\frac{\beta l}{k} = KRe^m\left(\frac{\nu}{k}\right)^n, \tag{25}$$

die in ihrer Form der Gl. (19) entspricht, wenn man $Gr$ außer acht läßt, da es sich um eine erzwungene Strömung handelt. Für den Wärmeaustausch ergibt sich nach Gl. (19) eine Lösung mit denselben Konstanten $K$, $m$ und $n$

$$\frac{al}{\lambda} = KRe^m Pr^n. \tag{26}$$

Nach Division von Gl. (26) durch Gl. (25) folgt

$$\frac{a}{\beta} = \frac{\lambda}{k}\left(\frac{k}{a}\right)^n, \tag{27}$$

wobei der Exponent $n$ zu 0,8 abgeschätzt werden kann[5]. Damit ist die Stoffübergangszahl auf die Wärmeübergangszahl zurückgeführt. Ist die erstere bekannt, so kann die letztere nach Gl. (27) berechnet werden.

## IV. Die Behandlung der Stoffübertragung mit Hilfe des J,x-Diagrammes

In der Praxis erweist es sich oft als zweckmäßig, das $J,x$-Diagramm[6] zur Behandlung der in Rede stehenden Probleme zu verwenden. Das ist ein Diagramm, das als schiefwinklige Ordinate die Enthalpie eines Gas-Dampf-Gemisches, z. B. feuchter Luft, enthält, während als Abszisse der Gehalt $x$ des Gases an Dampf, also z. B. die Wasserdampfmenge je kg trockener Luft, aufgetragen ist. Ein solches Diagramm ist in Abb. 8 sche-

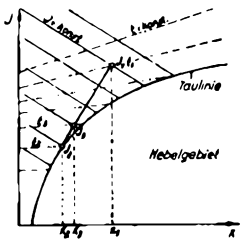



*Abb. 8.* Stoff- und Wärmeübertragung, dargestellt im $J,x$-Diagramm

matisch dargestellt. Unterhalb der Taulinie fällt Wasser in Tröpfchen aus. Man befindet sich im Nebelgebiet. Oberhalb ist ein Luft-Dampf-Gemisch vorhanden. Die Isothermen gehen, wie dargestellt, fächerförmig auseinander.

Stellt man sich beispielsweise ein Stoffübertragungsproblem so vor, daß an einer gekühlten Wand aus einem Gemisch von trockener Luft und Wasserdampf der letztere auskondensiert wird, so kann man für übergehendes Dampfgewicht den Ansatz

$$G' = \sigma\,(x_F' - x_{iv}')\,F \text{ kg/h} \tag{28}$$

machen, analog der Gl. (9). Drückt man auf Grund der Zustandsgleichung der Gase $x_F'$ und $x_{iv}'$ durch den Druck $P$, $P_F'$ und $P_{iv}'$ und die Gaskonstanten $R'$ und $R''$ aus, wobei sich die erstere auf den Wasserdampf, die zweite auf Luft bezieht, so wird

$$G' = \sigma\frac{R''}{R'}\left(\frac{P_F'}{P-P_F'} - \frac{P_{iv}'}{P-P_{iv}'}\right)F. \tag{29}$$

Sind die Teildrücke $P_F'$ und $P_{iv}'$ klein gegenüber dem Gesamtdruck $P'$, so geht Gl. (29) in (9) über, wenn

$$\sigma = \beta\frac{P}{R''T} \tag{30}$$

mit $T$ als absoluter Temperatur wird.

Ist, was für das technisch wichtige Gemisch Luft-Wasserdampf der Fall ist, $k/a \approx 1$, so kommt man nach Gl. (27) zu der Beziehung von Lewis

[5] Vgl. K. Nesselmann, *Die Grundlagen der angewandten Thermodynamik*, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1951, S. 308.
[6] M. Grubenmann, *J,x-Tafeln feuchter Luft*, Springer, Berlin 1942.

$$\frac{a}{\beta} = \gamma\, c_p. \tag{31}$$

Setzt man ferner für das spezifische Gewicht des Gemisches angenähert $P/R''T$, d. h. das spezifische Gewicht des Gases (Luft) ein, so folgt

$$\sigma = \frac{a}{c_p}, \tag{32}$$

ein sehr einfacher Zusammenhang. Für feuchte Luft ist $c_p \approx 0{,}25$, so daß $\sigma = 4\,a$ wird.

Die einfache Beziehung (31) ist jedoch, wie ausdrücklich nochmals hervorgehoben werde, nur gültig, wenn $k/a \approx 1$ ist, was jedesmal zu prüfen ist.

In Abb. 8 sei Punkt 1 der Anfangszustand eines Gemisches mit der Enthalpie $J_1$, der Temperatur $t_1$ und der Feuchtigkeit $x_1$. An der gekühlten Oberfläche eines Rohres von der Temperatur $t_2$ durch das das Gemisch strömt, schlägt sich Wasser nieder und der Zustand an der Rohroberfläche entspricht dem Taupunkt bei $t_2$, der Enthalpie $J_2$ und der Feuchtigkeit $x_2$. Die Zustandsänderung des Gemisches geht dann angenähert nach der Geraden 1–2 vor sich. Wäre die Fläche unendlich groß, würde das Gemisch im Zustand 2 austreten. Bei endlicher Fläche wird z. B. nur der Zustand 3 erreicht. Aus dem Gemisch werden also je kg trockener Luft $(x_1 - x_3)$ kg Wasser ausgeschieden. Das Gemisch kühlt sich von $t_1$ auf $t_3$ ab und je kg trockener Luft ist die Wärmemenge $J_1 - J_3$ abzuführen[7].

Derartige $J,x$-Diagramme sind leicht auch für andere Stoffpaare zu entwerfen.

## V. Stoffkonstanten

In den Kenngrößen zur Berechnung der technisch wichtigen Werte für $a$ und $\beta$ kommen Stoffkonstanten vor, nämlich die spezifische Wärme, das spezifische Gewicht, die Wärmeleitzahl und die Zähigkeit. Auf Grund der voraufgehenden Betrachtungen wurde erkannt, daß die laminare Grenzschicht maßgebend für den Wärme- und Stofftransport ist. Es sind daher für die Grenzschicht geltende Mittelwerte einzusetzen, also z. B. für die Zähigkeit

$$\nu_m = \frac{1}{t_F - t_w} \int_{t_w}^{t_F} \nu\, dt. \tag{33}$$

Indessen genügt häufig schon der arithmetische Mittelwert.

## VI. Wärme- und Stoffübergang bei freier Strömung

Im Gegensatz zur erzwungenen steht die freie Strömung. Sie wird hervorgerufen durch örtliche Verschiedenheiten des spezifischen Gewichtes des strömenden Stoffes, z. B. durch örtlich verschiedene Temperaturen oder bei Gasen auch durch Unterschiede in den Molekulargewichten. Die Geschwindigkeit bei dieser Strömung, wobei als Beispiel das Aufwärtsströmen eines Gases an einer erwärmten vertikalen Platte diene, ist in der Regel so gering, daß die Beschleunigungskräfte vernachlässigt werden können. Dadurch fällt die Reynoldssche Kennzahl aus den Betrachtungen heraus, wohingegen die Grashofsche Kennzahl als Charakteristikum der freien Strömung hineinkommt. Man erhält also für den Wärmeübergang auf Grund von Gl. (19)

$$Nu = f\,(Pr;\, Gr). \tag{34}$$

Auf Grund theoretischer Erwägungen folgt

$$Nu = K_4 \sqrt[4]{Pr\, Gr}, \tag{35}$$

wobei die Konstante $K_4$ je nach dem vorliegenden geometrischen System (Rohr, Platte, Rohrbündel) verschieden ist.

Entsprechend ergibt sich für die Stoffübertragung

$$\frac{\beta l}{k} = K_4 \sqrt[4]{\left(\frac{\nu}{k}\right) Gr}, \tag{36}$$

so daß nach Division von Gl. (35) durch (36) die Beziehung

$$\frac{a}{\beta} = \frac{\lambda}{k} \sqrt[4]{\frac{k}{a}} \tag{37}$$

wieder die Stoffübergangszahl $\beta$ auf die Wärmeübergangszahl $a$ zurückführt.

Bezüglich der Konstanten $K_4$ für diese technisch weniger wichtige Strömungsart sei auf das eingangs erwähnte zusammenfassende Schrifttum verwiesen.

## VII. Der physikalische Mechanismus des Wärme- und Stoffüberganges

Zur Berechnung der technisch wichtigen Werte für die Wärmeübergangszahl $a$ und die Stoffübergangszahl $\beta$ wurde bisher die Ähnlichkeitstheorie, also eine rein formale Methode, verwendet.

Es ist jedoch auch möglich, auf Grund physikalischer Überlegungen zum Ziel zu kommen[8]. Abb. 9 stellt die

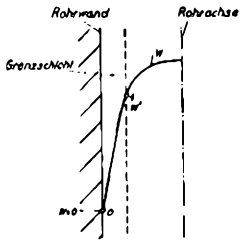



*Abb. 9.* Zur Erläuterung des physikalischen Mechanismus des Wärme- und Stoffüberganges

[7] Über die Berechnung der Flächen und Abweichung der Zustandsänderung von der Geraden vgl. K. Nesselmann, Z. ges. Kälte-Ind. *48*, 181 (1941); E. Hofmann, Z. ges. Kälte-Ind. *49*, 66 (1942).

[8] E. Hofmann, Forschg. Ing.-Wes. *11*, 159 (1940); H. Reichardt, Z. angew. Math. Mech. *20*, 297 (1940); H. Reichardt, *Der Einfluß der wandnahen Strömung auf den turbulenten Wärmeübergang*, Mitt. Max-Plank-Institut Strömungsforsch. Nr. 3, Göttingen 1950.

eine Hälfte eines durch die Rohrachse gehenden Schnittes dar, wobei die mit $w$ bezeichnete Kurve die Geschwindigkeitsverteilung zeigt, ähnlich wie Abb. 3. Die im Zusammenhang mit dieser Abbildung angestellten Betrachtungen sollen nunmehr verfeinert werden.

Die im turbulenten Kern rechts von 1 befindlichen makroskopischen Teilchen haben in axialer Richtung eine mittlere Geschwindigkeit $w_m$. Infolge der schon früher erwähnten radialen Komponenten gelangen solche Teilchen an den inneren Rand der Grenzschicht 0–1, wo die Geschwindigkeit $w' < w_m$ herrscht. Makroskopische Teilchen können in die Grenzschicht selbst nicht eindringen, weil hier keine radiale Komponente vorhanden ist. Es werden also dauernd Teilchen am Rande der Grenzschicht abgebremst, und die in den turbulenten Kern gelangenden Teilchen müssen beschleunigt werden. Die Menge der hin- und herwandernden Teilchen ist maßgebend für den Wärmetransport, weil die Temperatur im Kern von der Temperatur in Punkt 1 verschieden ist. Ist die Temperatur im Kern z. B. höher als in 1, so geben die Teilchen Wärme in Richtung der Wand ab. Im anderen Fall ist es umgekehrt.

Nun ist aber die Impulsänderung der beschleunigten Teilchen auch bestimmend für den Strömungswiderstand, der jedoch wiederum aus rein strömungstechnischen Überlegungen heraus berechenbar ist. Durch diese Kombination gelingt die Berechnung der Wärmeübergangszahl $\alpha$ auf Grund strömungstechnischer Betrachtungen, und man kommt beispielsweise für den Wärmeübergang im Rohr zu einer Gleichung von der Form[9]

$$Nu = 0{,}0396\ Pr\ \frac{Re^{3/4}}{1+1{,}74\,Re^{-1/8}\,(Pr-1)}\ \ldots\ . \qquad (38)$$

Sinngemäße Überlegungen gelten auch für den Stoffübergang.

Ob man die rein formale oder die auf physikalischen Überlegungen basierende Methode zur Berechnung von $\alpha$ bzw. $\beta$ verwendet, ist Geschmackssache. Die erstere hat entschieden den Vorteil, daß die Gleichungen zur Zahlenrechnung geeigneter sind, die zweite, daß ihr physikalischer Inhalt befriedigender ist.

### VIII. Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß Wärmeübergang und Stoffübergang im wesentlichen strömungstechnische Probleme sind. Die Berechnung der für die Praxis wichtigen Wärme- und Stoffübergangszahl wird in ihren Grundzügen sowohl nach der formalen Methode der Ähnlichkeitstheorie als auch auf Grund physikalischer Vorstellungen dargestellt. Die Stoffübergangszahl läßt sich, wie ebenfalls gezeigt wird, auf die Wärmeübergangszahl zurückführen. Für die kritische Beurteilung von Wärme- und Stoffübergangsproblemen, die in der chemischen Verfahrenstechnik auf Schritt und Tritt auftauchen, ist zur Vermeidung von Fehlschlägen die Kenntnis der physikalisch-mathematischen Grundlagen von Wichtigkeit.

[9] L. PRANDTL, Physik. Z. *11*, 1072 (1910), und *29*, 487 (1928).

# Der Wärmeübergang in Reaktionsgefäßen mit Rührwerken*

Von Dr. Ing. H. KRAUSSOLD

C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim am Rhein

Überträgt man die Durchführung chemischer Reaktionen aus dem Reaktionsglas in den technischen Maßstab, so erfordert neben der Materialauswahl für das Reaktionsgefäß die Frage der zureichenden Wärmezu- oder -abfuhr besondere Aufmerksamkeit. Heiz- oder Kühlbäder, Mäntel oder in das Gefäß eingebaute Elemente (Rohrschlangen usw.) müssen dimensioniert werden, wozu die Wärmeübergangszahl zwischen dem Inhalt des Gefäßes und der Wärmeaustauschfläche bekannt sein muß. Solche Zahlen sind erst in den letzten fünf Jahren durch Versuchsarbeiten in den USA in größerem Maßstabe gewonnen worden, ältere Untersuchungen im Werk Höchst der ehemaligen I.G. Farbenindustrie AG. sind im folgenden zusammen mit den Ergebnissen der amerikanischen Messungen bearbeitet. Es handelt sich dabei vor allem darum festzustellen, wieweit sich der Wärmeaustausch durch die Einwirkung eines Rührers steigern läßt, wie er häufig schon für Stoffaustauschvorgänge (Lösen, Mischen, Homogenisieren, Emulgieren usw.) in solchen Reaktionsgefäßen vorgesehen wird. Die Flüssigkeitsströmung um die Rohrschlange oder längs der Gefäßwand wird auch bei zähen Flüssigkeiten im allgemeinen turbulent sein, und es wird gezeigt, daß die NUSSELTsche Gleichung für den Wärmeübergang

$$Nu = C \cdot Re^m \cdot Pr^n$$

zur Darstellung der Verhältnisse geeignet ist, wenn man in die dimensionslosen Kenngrößen (NUSSELTsche Zahl $Nu = \frac{\alpha D}{\lambda}$, REYNOLDSsche Zahl $Re = \frac{n b^2}{\nu}$ und PRANDTLsche Kenngröße $Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{c\,g\,\eta}{\lambda}$) zweckmäßige Größen für die kennzeichnenden Abmessungen und die Strömungsgeschwindigkeit einsetzt. Es werden hierzu der Gefäßdurchmesser $D$, die Rührblattbreite $b$ und die Geschwindigkeit an der Rührblattkante, gegeben durch die sekundliche Drehzahl $n$, eingeführt.

Die bei allen Messungen sehr ähnliche Versuchseinrichtung geht aus Abb. 1 schematisch hervor: Dem Reaktionsgefäß wird Wärme durch einen Dampfmantel

* Kurzfassung des Aufsatzes in Chem.-Ing.-Techn. *23*, 177 (1951), vorgetragen auf der 21. Tagung des VDI-Fachausschusses für Wärmeforschung am 17. Oktober 1950 in Konstanz.

zugeführt, eine von Kühlwasser durchströmte Schlange nimmt diese Wärme wieder auf, so daß beim Beharrungszustand gemessen werden kann. Variiert wird die mittlere Flüssigkeitstemperatur, die infolge der Rührwirkung recht einheitlich im Kesselinnern ist, und die Rührerdrehzahl. Tab. 1 gibt die Größenverhältnisse der Versuchsanlagen von CHILTON und Mitarbeitern[1], CUMMINGS und WEST[2] und bei der I.G. Höchst wieder; sie reichen von einem kleinen Modell bis zum technischen 1000-Liter-Kessel mit relativ langsam laufenden Blattrührern, bei einem Verhältnis von Gefäßdurchmesser zu Rührblattbreite $D/d \sim 2$. Als Versuchsflüssigkeiten wurden Wasser, Glycerin, einige Kohlenwasserstoffe und Öle verschiedener Zähigkeit verwandt, so daß bei Temperaturen zwischen 60 und 120 °C ein Zähigkeitsbereich zwischen 0,5 und $200 \cdot 10^{-4}$ $\frac{kg/s}{m^2}$ umfaßt wurde.

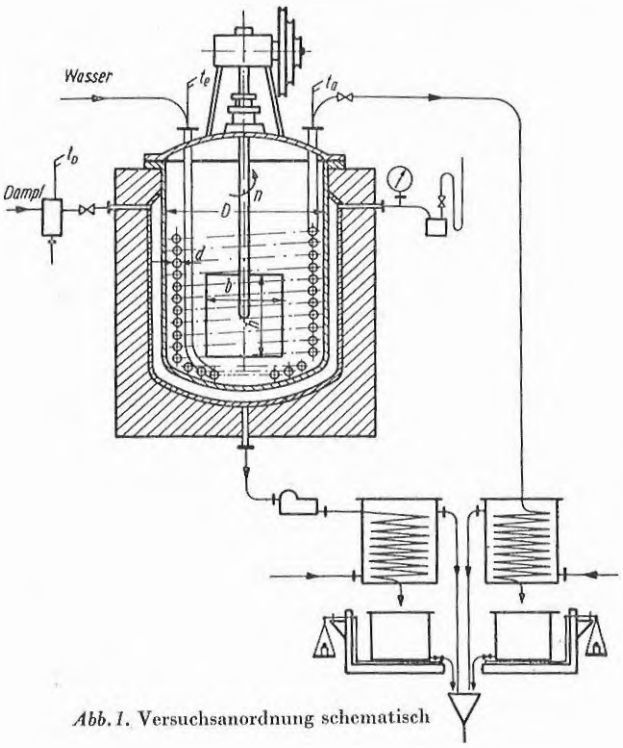



*Abb. 1.* Versuchsanordnung schematisch

*Tab. 1. Abmessungen der Versuchsapparaturen*

| | | CHILTON und Mitarbeiter | CUMMINGS und WEST | Höchst |
|---|---|---|---|---|
| Reaktionskessel: | $D$ mm | 300 | 750 | 1000 |
| Dampfmantel: | $D$ mm | 350 | (800) | 1200 |
| Wärmeaustauschfläche: | $F$ m² | 0,323 | 1,52 | 3,95 |
| Schlange, Rohr: | $d$ mm | ½" | 1" | 25/33 |
| Schlange, Austauschfläche: | $f$ m² | 0,225 | 1,52 | 6,2 |
| Rührblattbreite: | $b$ mm | 180 | 300 | 500 |
| $D/b$ | | 1,67 | 2,5 | 2 |
| Rührblatthöhe: | $h$ mm | 30 | 50 | 710 |
| Drehzahl veränderlich: | $n$/min | 50–300 | 107–240 | 33–84 |
| Umfangsgeschwindigkeit: | $m/s$ | 0,47–2,8 | 1,12–2,5 | 0,86–2,2 |
| Dampfdruck: | atü | bis 7 | bis 4,5 | 0,5–2 |
| Entsprechende Wandtemperatur: | °C | bis 155 | bis 150 | bis 132 |

Kühlwassererwärmung und Kondensatgewicht ermöglichen die Aufstellung einer Wärmebilanz, die Temperaturen von Kesselwand und Schlange wurden mit Thermoelementen gemessen. Einige Versuchsreihen, bei denen im Mantel gekühlt und mit der Schlange geheizt wurde, bestätigten den bekannten Einfluß der Richtung des Wärmestromes auf die Wärmeübergangszahl. Zur einheitlichen Darstellung aller Versuchsreihen wurde nach dem Vorschlag von SIEDER und TATE[3] das Verhältnis $\eta w/\eta m$ der Zähigkeit bei Wandtemperatur $\eta w$ zu der bei der mittleren Flüssigkeitstemperatur $\eta m$ in die NUSSELTsche Gleichung eingeführt. Diese Gleichung nimmt anhand der Versuchsergebnisse folgende Form an:

a) für den Wärmeübergang an der Gefäßwand:

$$Nu = 0{,}36\ Re^{2/3}\ Pr^{1/3} \left(\frac{\eta\, w}{\eta\, m}\right)^{-0{,}14} \qquad (1)$$

b) für den Wärmeübergang an der eingebauten Schlange:

$$Nu = 0{,}87\ Re^{0{,}62}\ Pr^{1/3} \left(\frac{\eta\, w}{\eta\, m}\right)^{-0{,}14} \qquad (2)$$

In den Abbildungen 2 und 3 sind die Versuchspunkte der drei eingangs genannten Arbeiten dargestellt und die Gerade nach den vorstehenden Gleichungen durch sie gezogen. Ob der etwas verschiedene Exponent der $Re$-Zahl (Vorschlag von CHILTON und Mitarbeitern) wirklich berechtigt ist, läßt sich schwer sagen. Es hat ferner den Anschein, als ob bei etwa $Re = 4 \cdot 10^5$ ein Knick in der Geraden und ein wesentlich steilerer Anstieg der Wärmeübergangszahl möglich ist. Es würde das auf eine Änderung des Strömungszustandes hindeuten, wie man ihn bei raschlaufenden Propellerrührern gut beobachten kann. Leider fehlen gerade in diesem Bereich weitere Messungen. Der Einbau einer Schlange verschlechtert den Wärmeübergang an der Gefäßwand nicht, er scheint ihn im Gegenteil durch zusätzliche Wirbelbildung zu fördern. Durch «Aufheizversuche» nach Ausbau der Schlange konnte das in *Höchst* und *Wilmington* (CHILTON und Mitarbeiter) nachgewiesen werden.

Kleine raschlaufende Rührer scheinen bei gleichen Gefäßabmessungen für den Wärmeaustausch ungünstiger zu sein, wie die gestrichelt in Abb. 2 eingezeichnete Gerade ergibt, die sich auf ein in Höchst untersuchtes, mit 950 U/m umlaufendes Rührblatt mit $D/d = 3{,}85$

[1] J. H. CHILTON, T. B. DREW und R. H. JEBENS, Ind. Eng. Chem. *36*, 510 (1944).

[2] G. H. CUMMINGS und A. S. WEST, Ind. Eng. Chem. *42*, 2303 (1950).

[3] E. N. SIEDER und C. E. TATE, Ind. Eng. Chem. *28*, 1429 (1936).

*Tab. 2. Wärmeübergangszahlen* $\alpha_w$ (kcal/m² h °C) zwischen Gefäßwand und Flüssigkeit nach Gleichung (1) und $\alpha_s$ zwischen Schlange und Flüssigkeit nach Gleichung (2) für ein Gefäß von 0,3 m $\varnothing$, bei $n = 125$

| Flüssigkeit | Stoffwerte bei der mittleren Flüssigkeitstemperatur $t_m$ | | | | | Wärmeübergangszahl | | Umrechnungsfaktoren für andere Gefäßdurchmesser | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t_m$ | $\gamma$ | $c$ | $\lambda$ | $\eta \cdot 10^4$ | $\alpha_M$ | $\alpha_S$ | | |
| | °C | kg/dm³ | kcal/kg °C | kcal/m h °C | $\frac{kg/s}{m^2}$ | kcal/m² h °C | | $D$ | $x$ |
| Wasser | 65 | 0,98 | 1,0 | 0,568 | 0,43 | 3500 | 5200 | $m$ | – |
| Wasser | 10 | 1,00 | 1,0 | 0,497 | 1,31 | 2200 | 3500 | 0,3 | 1,0 |
| Sole (25 % NaCl) | 38 | 1,18 | 0,81 | 0,422 | 1,60 | 1850 | 2900 | 0,6 | 0,96 |
| Methylalkohol | 38 | 0,78 | 0,62 | 0,179 | 0,46 | 1100 | 1700 | 1,2 | 0,92 |
| Äthyläther | 38 | 0,70 | 0,52 | 0,117 | 0,20 | 1000 | 1500 | 1,8 | 0,90 |
| Äthylacetat | 38 | 0,88 | 0,49 | 0,130 | 0,39 | 950 | 1500 | 2,4 | 0,88 |
| Benzol | 38 | 0,86 | 0,42 | 0,133 | 0,50 | 800 | 1300 | 3,0 | 0,86 |
| Äthylalkohol | 38 | 0,77 | 0,66 | 0,155 | 0,86 | 800 | 1300 | | |
| Schwefelsäure (90 %) | 38 | 1,80 | 0,40 | 0,241 | 12,0 | 700 | 1100 | | |
| Tetrachlorkohlenstoff | 38 | 1,56 | 0,20 | 0,097 | 0,79 | 700 | 1000 | | |
| Isopropylalkohol | 38 | 0,77 | 0,62 | 0,131 | 1,42 | 600 | 1000 | | |
| n-Butylalkohol | 38 | 0,80 | 0,61 | 0,143 | 1,90 | 600 | 950 | | |
| Leichtbenzin | 38 | 0,80 | 0,49 | 0,122 | 1,50 | 550 | 900 | | |
| Gasöl | 38 | 0,85 | 0,47 | 0,115 | 2,11 | 450 | 800 | | |
| Glycerin (92 %) | 38 | 1,22 | 0,62 | 0,255 | 60,0 | 400 | 650 | | |
| L-M-Öl | 38 | 0,91 | 0,45 | 0,107 | 26,0 | 200 | 350 | | |
| Leichtes Schmieröl | 38 | 0,88 | 0,46 | 0,110 | 45,0 | 200 | 300 | | |
| Schweres Schmieröl | 38 | 0,90 | 0,45 | 0,109 | 95,0 | 150 | 250 | | |
| A-12-Öl | 38 | 0,88 | 0,46 | 0,115 | 425,0 | 100 | 150 | | |

bezieht. Endgültiges läßt sich darüber ohne weiteres Versuchsmaterial noch nicht sagen. Als die günstigste Stellung des Rührers im Gefäß ergab sich aus den Messungen von RUSHTON[4] und Mitarbeitern die, bei der der Rührer in der Mitte zwischen Gefäßboden und Flüssigkeitsoberkante angeordnet ist. Die Form des Gefäßbodens dürfte dabei aber nicht ohne Einfluß sein.

Als Hilfsmittel für überschlägliche Rechnungen kann Tab. 2 benutzt werden, die einer Arbeit von MACK und UHL[6] entnommen und auf metrisches Maßsystem umgerechnet ist. Sie gibt für ein Gefäß von 300 mm Durchmesser und 125 U/m für den Rührer die Wärmeübergangszahlen für Schlange und Gefäßwand für eine Reihe von Flüssigkeiten, berechnet nach Gleichung (1) bzw. (2). Für Gefäße mit größerem Durchmesser $D$ kann mit

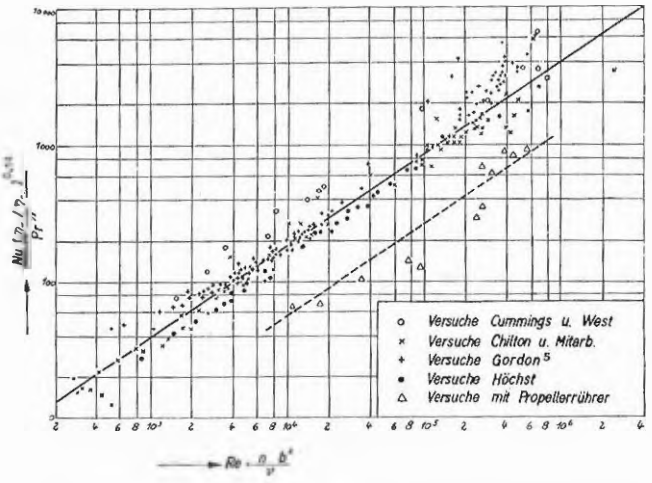



*Abb. 2.* Wiedergabe der Abb. 10 der Arbeit von CUMMINGS und WEST über den Wärmeübergang an der Gefäßwand; eingetragen sind zusätzlich die Höchster Messungen

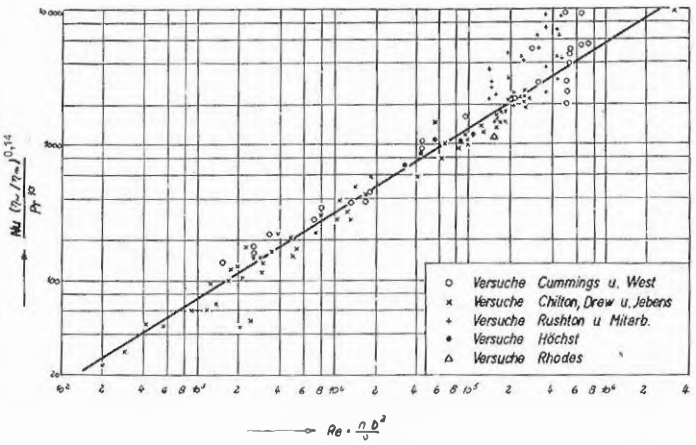



*Abb. 3.* Wiedergabe der Abb. 10 der Arbeit von CUMMINGS und WEST über den Wärmeübergang an der eingebauten Schlange; eingetragen sind zusätzlich die Höchster Messungen und ein Punkt aus einer Arbeit von TH. RHODES[7]

[4] J. H. RUSHTON, R. L. LICHTMANN und L. H. MAHONEY, Ind. Eng. Chem. *40*, 1082 (1948).

[5] M. GORDON, University of Minnesota Thesis, June 1941 (dem Verfasser dieses Aufsatzes nicht zugänglich).

[6] D. E. MACK und V. W. UHL, Chem. Eng. *54*, 115 und 119 (1947).

[7] T. H. RHODES, Ind. Eng. Chem. *26*, 944 (1934).

den in der letzten Spalte angegebenen Faktoren $x$ multipliziert werden. Die weitere Annahme von MACK und UHL, daß nämlich die Tabelle für beliebige Rührerformen und Drehzahlen verwendbar sei, wenn man gleicher in den Rührer gesteckter Energie gleiche Wirkung zuschreibe, dürfte für den Wärmeaustausch nicht zutreffen (wohl aber für die Güte der Durchmischung und damit den Stoffaustausch oder die Reaktionszeit), da die Art der Anströmung der Wärmeaustauschflächen (Formgebung von Gefäß, Rührer und Einbauten) offensichtlich eine wichtige Rolle spielt und weiterer Klärung bedarf.

## Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. KURT H. MEYER, Ordinarius für organische Chemie an der Universität Genf, bekannt durch sein in englischer und deutscher Sprache erschienenes Buch über die Hochpolymeren und zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet, ist Mitte April 1952 gestorben.

Prof. Dr. Ing. J. EGGERT, Leiter des Photographischen Institutes der ETH Zürich, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Bayrischen Akademie der Wissenschaften gewählt.

Das «*Europäische Treffen für Chemische Technik*» wird anläßlich der Achema X in Frankfurt a. M. am 18. Mai 1952 feierlich eröffnet werden. Dem Ehrenpräsidium gehören 26 Persönlichkeiten aus 15 europäischen Ländern an, worunter die Schweiz durch Prof. Dr. H. MOHLER, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Zürich, und dipl. Ing. ETH H. C. EGLOFF, Präsident des Schweizerischen Registers der Ingenieure, der Architekten und der Techniker, Winterthur, vertreten ist. JEAN GÉRARD, Paris, Vice-Président Délégué der Société de Chimie Industrielle, wird das Thema «Coopération Technique Européenne» behandeln. EUGEN DIESEL, Brannenburg a. I., wird den Festvortrag zum Thema «Die Technik als Weltimpuls» halten. Montag, den 19. Mai, findet die Festsitzung der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker statt, in der u. a. K. ZIEGLER in einem Vortrag über ganz neue Wege der Synthese im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe berichten wird. Von Dienstag, den 20. Mai, bis Samstag, den 24. Mai, finden die Plenarvorträge der Vereinigten Hauptversammlungen der Société de Chimie Industrielle und der DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) statt. 24 hervorragende Fachleute aus 10 Ländern werden Vorträge halten. Von schweizerischer Seite wird Prof. Dr. W. KUHN, Basel, über «Das Multiplikationsprinzip für Trenn- und Konzentriervorgänge» und Dr. Ing. L. PIATTI, Winterthur, über «Grenzfälle der Korrosion nichtrostender Stähle» sprechen.

Für die *Tagung der Nobelpreisträger für Chemie*, welche vom 23.–27. Juni 1952 in Lindau (Bodensee) stattfindet, haben bisher Vorträge zugesagt die Professoren Drs. ALDER (Köln), BUTENANDT (Tübingen), DOMAGK (Wupperthal), v. EULER-CHELPIN (Stockholm), HAHN (Göttingen), v. HEVESY (Stockholm), KUHN (Heidelberg), SODDY (Oxford) und VIRTANEN (Helsinki).

Le *IIe Congrès International de Biochimie* sera ouvert officiellement le lundi 21 juillet 1952, à 9 heures, dans le Grand Amphithéatre de la Sorbonne. Il durera jusqu'au 27 juillet. Le programme de ce congrès comprend: A. Etude de quelques sujets biochimiques d'actualité, au cours de sept symposiums. B. Présentation de travaux originaux portant sur l'ensemble de la Biochimie. C. Quatre Conférences générales sur de grands problèmes biochimiques. Adresse du Secrétaire Général: J. E. COURTOIS, 4, av. de l'Observatoire, Paris VIe.

Ein *Internationaler Kongreß für analytische Chemie* wird mit besonderer Förderung durch die «International Union of Pure and Applied Chemistry» vom 4.–9. September 1952 unter dem Vorsitz von Sir ROBERT ROBINSON in Oxford stattfinden. Auskünfte: The Honorary Secretary, R. C. CHIRNSIDE, Research Laboratories, The General Electric Co., Ltd., Wembley, England.

Eine *erste deutsche Kunststoffmesse und Leistungsschau* wird vom 11.–19. Oktober dieses Jahres von der Nordwestdeutschen Ausstellungsgesellschaft m. b. H. in Düsseldorf, Ehrenhof 4, durchgeführt werden.

Die *Rubber-Stichting* in Delft, in Zusammenarbeit mit ihren Zweiginstituten, den Internationalen Kautschukbüros in Brüssel, Frankfurt am Main, Stockholm und Zürich, veranstaltet im Juli 1952 ein technisch-wissenschaftliches Kolloquium über «Fortschritte auf dem Gebiete der industriellen Kautschukforschung». Nähere Auskunft erteilen die Rubber-Stichting in Delft/Holland (Postbus 66) und ihre Zweigstellen (für die Schweiz: Internationales Kautschukbüro, Sektion Schweiz, Tödistraße 9, Zürich 2).

## Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

### Biochemische Vereinigung Bern

Sitzung vom 14. Juni 1951

OTTO WESTPHAL (Freiburg i. Br. und Säckingen/Baden): *Über bakterielle Reizstoffe und die Analyse ihrer Wirkung, insbesondere auf das Hypophysen-Nebennierenrinden-System*

In mehrjährigen Untersuchungen, gemeinsam mit O. LÜDERITZ und W. KEIDERLING, wurden Verfahren zur Reindarstellung bakterieller Pyrogene ausgearbeitet. Wenn man Bakterien mit Gemischen von Phenol liquidum und Wasser behandelt, so erfolgt sehr rascher Aufschluß der bakteriellen Zellen. Nach Kühlen und Zentrifugation erhält man eine (obere) wäßrige und eine (untere) phenolische Phase sowie (am Boden) unlösliche Anteile. Verarbeitet man derart *Glattformen gramnegativer Keime* (Coli, Salmonellen, Brucellen u. a.), so läßt sich aus der wäßrigen Phase nach Dialyse und Fraktionierung ein *Polysaccharid-Pyrogen* gewinnen, welches mittels Elektrophorese von geringen Mengen Nucleinsäure befreit werden kann und dann hochgereinigt vorliegt. Ausbeute 1–3 % der bakteriellen Trockenmasse. Derartige Polysaccharid-Pyrogene enthalten 0,5–2,5 % Stickstoff, 1,8–3,2 % Phosphor (entsprechend bis zu 10 % organisch gebundene Phosphorsäure), bis zu 70 % Zucker nach Hydrolyse und bis zu 8 % O- bzw. N-Acetyl (Acetylglucosamin). Beim Kaninchen zeigen derartige Pyrogene in intravenösen Dosen von 0,01 Gamma/kg Temperaturanstiege bis zu 1–1,5 °C. Beim Menschen beträgt die pyrogene Grenzdosis 0,1–0,2 Gamma intravenös; bei Injektion von 1–2 Gamma wurden regelmäßig Temperaturspitzen bis 40 °C und darüber gemessen. Gleichzeitig beobachtet man die bekannten charakteristischen Veränderungen

im weißen Blutbild (Leucopenie, Leucocytose, Lymphopenie, Eosinopenie usw.).

Arbeitet man die *Rauhformen* entsprechender Bakterien (z. B. Paratyphus- oder Ruhr-Rauhformen) mit Phenol/Wasser auf, so läßt sich kein oder nur sehr wenig Polysaccharid-Pyrogen isolieren. Dagegen findet sich jetzt ein satrk *pyrogenes Protein* in der phenolischen Phase, welches durch isoelektrische Fällung bei *p*H 5,4–5,8 gereinigt werden kann. Ausbeute 5–7 %. Das Protein enthält 15,8–16,2 % Stickstoff, keinen Phosphor und keinen Zuckeranteil. Es ist beim Menschen mit 5–20 Gamma intravenös optimal wirksam (bis zu 40 °C Fieber) und zeigt bei wiederholten intravenösen Injektionen keine Gewöhnung.

Auf Grund der Befunde an bakteriellen Glatt- und Rauhformen diskutiert der Vortragende die Möglichkeit der Existenz einer «pyrogenen Wirkgruppe», welche bei den üblichen pathogenen Glattformen einen Polysaccharid-Symplex bildet. Mit dem Übergang in die unpathogene Rauhform ist bekanntlich der Verlust des Oberflächen-Polysaccharids (O-Antigen) verbunden, so daß die pyrogene Wirkgruppe möglicherweise nunmehr, entsprechend den Affinitätsverhältnissen, einen Protein-Symplex bildet. Befunde ähnlicher Art hat W. F. Goebel[1] für die «toxische Komponente» im Toxin von Flexner-Ruhrbazillen erhoben.

Die Existenz von Wirkgruppen wurde auch durch Abbauverfahren erwiesen: Polysaccharid-Pyrogene ließen sich durch oxydativen Abbau in neutraler Lösung ($H_2O_2$) in niedermolekulare, dialysable und am Kaninchen hochwirksame Spaltprodukte überführen, deren Molekulargewicht in der Größenordnung von 1000–3000 liegt. Protein-Pyrogene konnten proteolytisch weitgehend abgebaut werden unter Erhaltung der pyrogenen Wirksamkeit am Kaninchen. Bemerkenswert ist, daß mit fortschreitendem Abbau von Polysaccharid-Pyrogenen (z. B. Coli-Pyrogen) *beim Menschen* – im Gegensatz zum Kaninchen – die pyrogene Wirksamkeit verschwindet, während die typischen Veränderungen im weißen Blutbild noch erhalten bleiben und erst später bei noch weiter abgebauten Präparaten abnehmen. Man kann also die pyrogene von den anderen Reizwirkungen *differenzieren*. Nichtpyrogene Reizstoffe werden zurzeit therapeutisch geprüft. Einige dieser Stoffe zeigen praktisch keine Gewöhnung bei wiederholten Injektionen.

Zur Analyse der Wirkungsweise bakterieller pyrogener und nichtpyrogener Reizstoffe wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Injiziert man bakterielle Reizstoffe beim Menschen in sehr kleinen Quantitäten *subkutan*, so beobachtet man das Auftreten einer (sterilen) *lokalen Entzündung*. Es wurden nun bei Kaninchen Reizstoffe subkutan appliziert und der sich entwickelnde lokale Entzündungsprozeß bei einzelnen Tieren zu bestimmten Zeiten durch Injektion von Hyaluronidase in seiner lokalen Begrenzung durchbrochen. Die extrazellulären Stoffwechselprodukte des entzündlichen Bereichs diffundieren nun in die Zirkulation. Aus den Ergebnissen derartiger Versuche läßt sich schließen, daß zahlreiche Wirkungen bakterieller Reizstoffe, wie Fieber, Blutbildverschiebungen usw., nicht von diesen selbst (zentral) ausgelöst werden, sondern durch sogenannte zelluläre «Entzündungsstoffe», ähnlich den von V. Menkin[2] aus entzündlichen Exudaten isolierten und teilweise hochgereinigt dargestellten Substanzen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch bei intravenöser Injektion von Reizstoffen derartige Entzündungsstoffe auf der Basis zellulärer Reizwirkungen zum Zuge kommen.

Aus den Wirkungen bakterieller Vakzine auf das weiße Blutbild (Eosinopenie, Lymphopenie) haben einige Forscher in der letzten Zeit auf eine Aktivierung des Hypophysen-Nebennieren-Systems geschlossen. In der Tat könnte man einige therapeutische Wirkungen von Reizstoffen durch Veränderungen im Gleichgewicht dieses hormonalen Systems erklären. Durch die Untersuchungen Tonuttis[3] ist die Beteiligung einzelner Hormone der Nebennierenrinde beim Entzündungsgeschehen bekannt. Es darf angenommen werden, daß Corticoide im entzündlichen Bereich vermehrt aufgenommen (und verbraucht?) werden. Hierdurch entsteht ein Corticoidgefälle im Blut, welches die Hypophyse zur Ausschüttung des adrenocorticotropen Hormons (ACTH) stimuliert. Andererseits wird durch Reizstoffe im allgemeinen eine akute Stress-Situation im Sinne Selyes[4] hervorgerufen, bei der Adrenalin zur Ausschüttung gelangt, von dem bekannt ist, daß es auf humoralem Weg die Hypophyse zur Abgabe von ACTH veranlaßt.

Um diese Hypophysen-Nebennieren-Wirkung näher zu analysieren, wurden mehrere Teste ausgearbeitet, unter denen der *Uropepsin-Test* am brauchbarsten erscheint. Die Abhängigkeit des Pepsinogen-Inkretion aus der Magenmucosa an das Blut (neben der hauptsächlichen Exkretion in den Magen) von dem hormonalen System Hypophyse-Nebennierenrinde ist bekannt[5]. Das Blutpepsinogen gelangt in den Urin und kann hier nach der Aktivierung mit Salzsäure quantitativ als Uropepsin bestimmt werden. Die individuelle tägliche Uropepsinogen-Ausscheidung des Menschen ist unter normalen Lebensbedingungen relativ konstant. Nach ACTH oder Cortison beobachtet man ein charakteristisches Ansteigen des Uropepsinogens und Abfall zur Norm. Nach bakteriellen Reizstoffen wurden teilweise ähnliche Kurven erhalten, andererseits aber noch verschiedene weitere charakteristische Kurventypen: a) Anstieg, starker Abfall auf unternormale Werte und Rückkehr zur Norm nach vier bis sechs Tagen, b) nur starker Abfall und langsame Wiedereinstellung normaler Werte. Die erhaltenen Kurven ähneln teilweise jenen, die man nach anderen Belastungen, wie z. B. Überwärmung (Sauna) oder körperlichen Anstrengungen, beobachtet. Der Vortragende diskutierte die einzelnen Kurventypen und verglich die Befunde mit den Ergebnissen anderer Testverfahren, wie Eosinophilen-Test oder Bestimmung der Corticoidausscheidung im Urin usw.[6] Der Uropepsin-Test wurde in die Klinik eingeführt[6], wo er neben den anderen klinisch-diagnostischen Methoden vor allem wegen seiner einfachen Handhabung auf breiter Basis durchgeführt werden kann.

Wenn man also Therapie mit bakteriellen Reizstoffen treibt, so wird man demnach im allgemeinen mit einer Vielzahl von (teilweise abhängigen) Mechanismen zu rechnen haben, welche durch die Reizstoffe ausgelöst werden und unter denen die Wirkungen zellulärer Entzündungsstoffe und die Stimulierung des Hypophysen-Nebennieren-Systems jedenfalls therapeutisch wichtige Teilvorgänge darstellen. Autoreferat

[1] F. Binkley, W. F. Goebel und E. Perlman, J. Exp. Med. *81*, 331 (1945).

[2] V. Menkin, *Newer Concepts of Inflammation*, Ch. C. Thomas, Publisher, Springfield (Ill.), 1950.

[3] E. Tonutti, Pharmazie *4*, 441 (1949).

[4] H. Selye, *Stress*, Acta Inc., Montreal (Canada) 1950.

[5] H. M. Spiro, R. W. Reifenstein und S. J. Gray, J. Lab. Clin. Med. *35*, 899 (1950).

[6] O. Westphal, O. Lüderitz und W. Keiderling, Z. Naturf. *6b*, 309 (1951).

## Naturforschende Gesellschaft Zürich

### Sitzung vom 22. Oktober 1951

E. Hadorn (Zürich), *Genetik und Chemie*

Der Vortragende gab zunächst eine gedrängte Übersicht über die Entwicklung der Vererbungslehre, welche etwa seit der Jahrhundertwende besteht und je länger je mehr mit chemischer Forschung verflochten ist. Er ging von folgenden Fragen aus: 1. Was ist über die chemische Natur der Erbsubstanz bekannt? 2. Wie reagiert die Erbsubstanz auf äußere chemische Einflüsse? 3. Was weiß man über die biochemischen Wirkungen der Gene?

Es steht fest, daß die Einheiten des Erbgutes Teilstücke von Chromosomen sind. Die Chromosome selbst sind Nucleo-

proteide, d.h. komplizierte Verbindungen von basischen Eiweißkörpern und Nucleinsäuren. Neuere Untersuchungen an isolierten Chromosomen haben gezeigt, das im Eiweißanteil neben Protaminen und Histonen noch weitere Proteine vorkommen. Dagegen besteht der Nucleinsäureanteil wohl ausschließlich aus Desoxyribose-Nucleinsäure. Die Chromosome sind Fadenmoleküle mit einem Molekulargewicht von 500000 bis 1000000. Aus genetischen Befunden geht hervor, daß sie in ihrer Längsrichtung soweit strukturell differenziert sein müssen, daß einige hundert oder gar einige tausend Stellen vorkommen, welche voneinander verschieden sind.

Untersuchungsobjekt war zuerst die Fruchtfliege *Drosophila*, welche unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen Mutanden ergibt, welche sich durch die Farbe der Augen (farblos statt rot) von den normalen Tieren unterscheiden. Gegenüber chemischen Einflüssen erwiesen sich die Gene sehr stabil. Erst durch Änderung der Technik gelang es, Senfgas, «Nitrogen-Mustards» und andere als Kampfgase bekannte Substanzen zum Auslösen von Mutationen zu verwenden. Andererseits wurden mittels einer neuen Technik vom Vortragenden und seinen Mitarbeitern Phenol und ähnliches mit Erfolg verwendet. Explantierte Ovarien der Fruchtfliege *Drosophila* wurden zunächst in physiologische Kochsalzlösung gebracht, dann in eine Lösung der wirksamen Substanz, von dort wieder in physiologische Kochsalzlösung, und zum Schluß wurden die behandelten Ovarien einem anderen Tier der gleichen Gattung implantiert. Die durch Chemikalien verursachten Mutationen unterscheiden sich in nichts von den durch Strahlung verursachten und von den spontan auftretenden Mutationen. Die Kenntnis der mutagenen Wirkung von Strahlen und Chemikalien bildet die Voraussetzung für eine verantwortungsbewußte Mutationsprophylaxis.

Erbbedingte Stoffwechselanomalien des Menschen, z.B. Alkaptonurie, zeigten erstmals, daß gewisse Erbfaktoren genau erfaßbare chemische Umsetzungen in spezifischer Weise bewirken. Erst später folgte das Studium der genbedingten Augenpigmente von Insekten. Die tiefste Einsicht erbrachten die Untersuchungen am Schimmelpilz *Neurosporus*. Hier zeigte es sich, wie der Aufbau von Aminosäuren, von Kernstoffen und von Vitaminen vom spezifischen Einsatz einzelner MENDEL-Faktoren abhängt.

Zum Schluß zeigte der Vortragende die Anwendung der Papierchromatographie zur Erforschung der durch die Mutation veränderten Stoffwechselvorgänge. Die Objekte, etwa zerdrückte *Drosophila*-Fliegen oder auch herauspräparierte Ovarien usw., wurden in einer Reihe auf Filtrierpapier gebracht. Dieses Filtrierpapier kam in ein weithalsiges Glas, in welchem sich ein Lösungsmittel, z.B. Alkohol und Ammoniak, befand. Dieses Lösungsmittel steigt durch die Kapillarität im Filtrierpapier hoch und nimmt dabei die einzelnen Aminosäuren usw. mehr oder weniger weit mit. Da es sich um fluoreszierende Substanzen handelt, wurden die den einzelnen Substanzen entsprechenden Flecke an der Analysenquarzlampe sichtbar gemacht. Es ergaben sich dabei erhebliche Unterschiede zwischen normalen und mutierten Tieren. E. HERZOG

## Chemische Gesellschaft Zürich, Basler Chemische Gesellschaft Chemische Gesellschaft und Biochemische Vereinigung Bern

Sitzungen vom 24., 25. und 26. Oktober 1951

K. FELIX (Frankfurt a.M.), *Zur Chemie des Zellkerns*

Der Vortragende befaßte sich speziell mit den Nucleoproteiden aus Fischsperma. Aus diesem lassen sich die Zellkerne relativ einfach isolieren. Das Sperma wird mit destilliertem Wasser versetzt, worin das Cytoplasma aufquillt und sich schließlich mitsamt dem Schwanz vom Zellkerne ablöst. Für die präparative Darstellung beschleunigt man dieses Ablösen, indem man die Suspension erst zentrifugiert, das Sediment wieder mit destilliertem Wasser aufnimmt und dann ganz kurz (eine halbe Minute) homogenisiert. Wenn man nun erneut zentrifugiert und die gesamte Prozedur mehrmals wiederholt, so erhält man ein rein weißes, lockeres Sediment, welches nur aus Kernen besteht. Die abzentrifugierten Flüssigkeiten der beiden ersten Zentrifugationen enthalten sämtliche Bestandteile des Cytoplasmas. Das so gewonnene Material wurde teils frisch verarbeitet, teils zur Konservierung mit Aceton getrocknet. Die nicht mit Aceton behandelten Kerne haben noch dieselbe Form, optische Dichte, Kontur und auch den gleichen Durchmesser wie im unveränderten Spermatozoon, wie das in verschiedenen Lichtbildern nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen gezeigt wurde. Die mit Aceton getrockneten dagegen sind etwas geschrumpft.

Keines der Kernsedimente gab die Reaktionen auf Cystin, Tyrosin und Tryptophan. Im Cytoplasma waren diese dagegen immer positiv. Wie MIRSKY und POLLISTER zuerst gezeigt haben, lösen sich die Nucleoproteide in Kochsalzlösung und werden durch viel destilliertes Wasser wieder ausgefällt. Sie fallen dann als Fasern aus, welche sich leicht um einen Glasstab wickeln und so auswaschen lassen. Auf diese Weise haben der Vortragende und seine Mitarbeiter die Nucleoprotamine aus den Spermazoten der Regenbogen- und Bachforelle und des Saiblings dargestellt.

Es sei hervorgehoben, daß die abzentrifugierten Zellkerne sich vollständig in der 10prozentigen Kochsalzlösung auflösten und daß Mutterlauge und Waschwasser der ausgefällten Fasermasse praktisch frei von Stickstoff und von organischer Trockensubstanz waren. Die Fasern enthalten also das gesamte Material der ursprünglichen Zellkerne. Dafür spricht auch das Resultat der Analysen. Bestimmt wurde Stickstoff, Phosphor, das Verhältnis N/P sowie Arginin und das Verhältnis Arginin zu Phosphor.

Aus den Analysen ergibt es sich, daß die Kerne dieser Fischspermazoen nur aus Nucleoprotaminen bestehen. Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, daß bei der Plasmalyse ein wasserlösliches Protein herausgewaschen worden ist. Es ergab sich aber kein Anhaltspunkt für diese Annahme. Lipoide, die sonst in allen Kernen vorkommen, scheinen nur spurenweise aufzutreten. Das zum Trocknen verwendete Aceton hinterließ nur einen ganz unbedeutenden Verdampfungsrückstand. Auch die in den meisten Zellkernen enthaltenen Fermente (Phosphatasen) fehlten im untersuchten Material. Die gesamte Phosphatase-Aktivität des ursprünglichen Spermatozoons fand sich vielmehr in der Cytoplasmafraktion.

Da frische Spermatozoen des Herings nicht zur Verfügung standen, wurden aus der Vorkriegszeit stammende Präparate verwendet, die etwas Cytoplasma enthielten. Diese wurden durch Umlösen in Kochsalzlösung gereinigt. Die gereinigten Präparate enthielten ungefähr Stickstoff, Phosphor und Arginin im gleichen Verhältnis wie die vorerwähnten Präparate aus Forellensperma, auch das Verhältnis Phosphor zu Arginin ist ungefähr 1 : 1.

Um aus dem Nucleoprotamin die Nucleinsäure zu isolieren, wurde nach dem Vorgange von BANG und HAMMARSTEN die Lösung des Nucleoprotamins in 10prozentiger Kochsalzlösung mit Kochsalz gesättigt, wodurch das Protamin ausfällt. Es wurde abzentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit durch Papierbrei filtriert und aus dem Filtrat die Nucleinsäure durch Alkohol gefällt, dialysiert und wieder gefällt. Sie fiel in ähnlichen Fasern aus wie das Nucleoprotamin selbst. Bis jetzt wurden erst Stickstoff, Phosphor und die Absorption im Ultraviolett bestimmt. Es handelt sich durchweg um Desoxyribonucleinsäure. Ribonucleinsäure fand sich nur in der Cytoplasmafraktion. Die Absorptionskurve im Ultraviolett verläuft bei der Nucleinsäure und dem Nucleoprotamin des Herings wie bei jeder anderen Nucleinsäure. Das Absorptionsmaximum liegt bei 256 mμ.

Nach Messungen von DAIMLER liegt das Molekulargewicht der Desoxyribonucleinsäure bei 800000. Der Nucleinsäure-

gehalt eines einzelnen Kernes wurde mit $5{,}5 \cdot 10^{-6}\ \gamma$ bestimmt. Daraus berechnet sich, daß in einem einzelnen Kern rund $4{,}16 \cdot 10^{6}$ Moleküle Nucleinsäure enthalten sind. Unter der Annahme, daß kein Nucleoprotaminmolekül mehr als einen Nucleinsäurerest enthält, ist dies auch die Anzahl der Nucleoprotamine pro Kern.

Mehr läßt sich über die Protamine berichten. Diese wurden aus den Nucleoprotaminen mit verdünnter Salzsäure extrahiert, die Protaminhydrochloride mit Aceton gefällt, in wenig Wasser gelöst und im gefrorenen Zustande getrocknet.

*Zusammensetzung verschiedener Protamine*

| | Hering | Regenbogenforelle in % | Buchforelle in % | Saibling in % | Seeforelle in % |
|---|---|---|---|---|---|
| Glykokoll | – | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Serin | 6 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| Alanin | 4 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Threonin | 2 | – | – | – | – |
| Valin | 4 | 4 | 5 | 5 | 2 |
| Prolin | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Isoleucin | 1 | 1 | – | – | 1 |
| Arginin | 53 | 50 | 50 | 50 | 40–50 |
| Lysin | – | 2 | – | – | – |
| Histidin | – | – | – | – | 5–15 |
| Asparaginsäure | – | – | – | – | 1 |
| Glutaminsäure | – | – | – | – | 1 |

Zweifellos ist die Verteilung der Aminosäuren charakteristisch für die einzelnen Tierarten und reicht offenbar aus, um mit der Nucleinsäure zusammen die Eigenschaften des Fischvaters auf die Nachkommen zu übertragen.

Wenn es zutrifft, daß der Kern der Fischspermatozoen nur aus Nucleoproteinen besteht, dann müssen aus diesem auch die Chromosome und Gene aufgebaut sein. Die Frage aber, welchen Strukturelementen diese Gebilde entsprechen, läßt sich gegenwärtig noch nicht beantworten.

Über die Gliederung der Nucleinsäure ist noch nichts bekannt. Die der Protamine konnte erst am Clupein untersucht werden. Nach den Ergebnissen der Elektrophorese und dem Verhalten in der Ultrazentrifuge sind diese nicht einheitlich, sondern bestehen aus mehreren einander sehr ähnlichen Komponenten, die sich im Molekulargewicht unterscheiden. Das Molekulargewicht dürfte im rohen Durchschnitt etwa 5000 betragen, so daß auf 1 Molekül Nucleinsäure rund 100 Moleküle Clupein treffen.

Die Monoaminosäuren werden auf die Komponenten verschieden verteilt sein. Die in geringer Konzentration vorhandenen, wie Isoleucin und Threonin, können nur in wenigen vorkommen. In dieser Beziehung ist eine Mannigfaltigkeit möglich, die der Chromosomenzahl gerecht würde. Weitere Variationen ergeben sich aus der Anordnung der Aminosäuren in der Peptidkette.

Eine der Komponenten des Clupeins wurde bis jetzt in dieser Beziehung näher untersucht. Aus partiellen Säure- und Fermenthydrolysaten wurden von RAUEN und ZIMMER bis jetzt die folgenden Peptide isoliert: Alanyl-alanin, Arginyl-arginin, Alanyl-arginyl-arginin, Seryl-arginyl-arginin und Triarginyl-arginin. Da letzteres in relativ guter Ausbeute erhalten wurde, muß die Kombination vier Argininreste hintereinander in der Kette mehrmals vorkommen. Auch die neuesten Befunde passen zu einer vom Vortragenden schon früher aufgestellten Formel:

$$\text{Prol.(Arg.Arg.Arg.Arg.M.M.)}_5\text{Arg.Arg.}$$

Danach beginnt die Kette am Amino-Ende mit einem Prolylrest, dann wechseln regelmäßig vier Arginylreste und zwei Monoaminosäurereste und zum Schluß kommen wieder zwei Argininreste.

E. HERZOG

## Naturforschende Gesellschaft Bern und Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 19. Oktober 1951

R. SIGNER (Bern), *Probleme der chemischen Erforschung von Zellkernbestandteilen*

Die Erforschung des Zellkerns, seines Aufbaus und seiner chemischen Beschaffenheit ist mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden, und Fortschritte in diesem Gebiete können nur schrittweise erzielt werden. Gleichzeitig ist das Problem aber für die Biologie und die Medizin von größtem Interesse, denn der Zellkern ist Ort und Träger der meisten lebenswichtigen Funktionen sowohl der pflanzlichen als auch der tierischen Zelle, so z. B. der Zellteilung und der Vererbung. Eine der wichtigsten Substanzen, die in den Zellkernen vorkommt, ist die Thymonucleinsäure, die maßgebend am Aufbau der Chromosomen, der Vererbungsträger, beteiligt ist. Isolierung, Reindarstellung und Untersuchung dieser Substanz erfordern eine besondere Experimentiertechnik und sind seit manchen Jahren Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung, die sich um die stetige Verbesserung der Methoden bemüht.

Der Referent erinnerte einleitend an den komplizierten chemischen Aufbau der Nucleinsäure, die sich aus einer großen Zahl von Einheiten (Nucleotiden), bestehend aus je einem Purin- oder Pyrimidinring, einem Desoxyribosering und einem Phosphorsäuremolekül, zusammensetzt. Die Substanz ist, wie aus Viskositäts- und Strömungsdoppelbrechungsmessungen eindeutig hervorgeht, hochmolekular, analog z. B. der Cellulose oder der Stärke. Kürzlich durchgeführte Molekulargewichtsbestimmungen, ermittelt aus der Lichtstreuung in Lösungen, ergaben Werte von 6 Millionen.

Nach einem kurzen Rückblick auf die historische Entwicklung der Präparationsmethodik kam Prof. SIGNER auf die eigenen, mit seinen Mitarbeitern seit einigen Jahren im hiesigen organisch-chemischen Institut ausgeführten Arbeiten zu sprechen. Es konnte ein Verfahren gefunden werden, das die Vorteile einiger Methoden (MIRSKY-POLLISTER und HAMMARSTEN-BANG) verbindet, ihre Nachteile aber umgeht. – Als Ausgangsmaterial dient Thymusdrüse (Milken) von Kälbern, in welcher die Thymonucleinsäure sehr angereichert ist. Der Leitgedanke war nun, das Verfahren möglichst schonend zu gestalten, d. h. eine Substanz zu erhalten, die weitgehend die Eigenschaften aufweist, die sie in der lebenden Zelle besitzt. Zu diesem Zwecke müssen einige Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden: rasche Verarbeitung des Materials nach dem Schlachten des Tieres, Blockierung des Säftestroms in der herausgeschnittenen Drüse durch Tiefkühlung mit Trockeneis, Zusätze von Fermentgiften, Ausführung aller Arbeiten bei 0 °C usw. – Die Thymonucleinsäure kommt in der Zelle in Verbindung mit basischen Proteinen als Nucleoprotein vor. Diese Substanz wird nun zunächst mit Kochsalzlösung extrahiert und zur Reinigung durch Variation der Kochsalzkonzentration mehrmals umgefällt. Durch Kochsalzsättigung wird sie darauf in Protein und Nucleinsäure gespalten und der Proteinanteil durch Anwendung von Kieselgur-Filterhilfsmitteln entfernt. Aus dem Filtrat wird nach wiederholtem Umfällen mit Alkohol und sorgfältiger Trocknung schließlich das reine Präparat gewonnen, das das Aussehen von reinweißen asbestartigen Fasern hat.

Abschließend streifte der Referent das sehr komplizierte Problem der Feinstruktur der Thymonucleinsäure. Er erläuterte in anschaulicher Weise den scheibchenartigen Aufbau des Nucleinsäuremoleküls zu einem Stäbchen aus mehreren hundert Nucleotid-Einheiten. Da je zwei verschiedene Purin- und Pyrimidinringe vorkommen können, ist die Zahl der möglichen Kombinationen ungeheuer groß, was eine ebenso große Mannigfaltigkeit in der Spezifität dieser Substanzen ermöglicht, analog dem Aufbau der Eiweiße aus den Aminosäuren. Zur Ermittlung dieser Feinstrukturen müssen ganz neue Methoden erst noch geschaffen werden, so daß man heute erst an der Schwelle eines umfangreichen Forschungsgebietes steht.

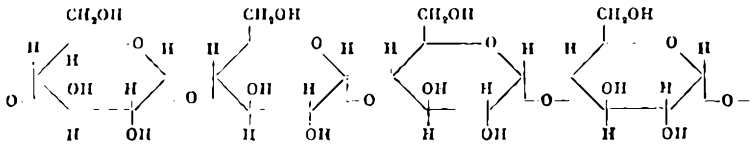
R. BÜTLER

## Chemische Gesellschaft Zürich

### Sitzung vom 28. November 1951

KURT H. MEYER (Genf), *Über Stärke und stärkespaltende Enzyme*

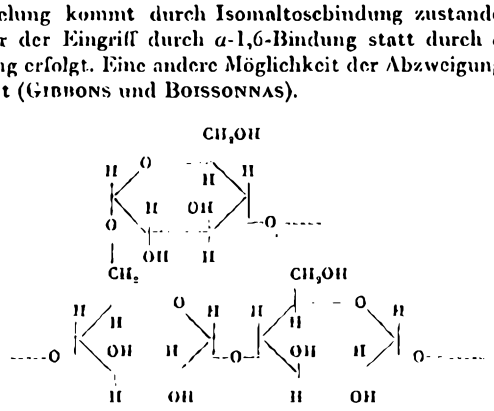
Stärke ist eine Mischung von zwei Gruppen von Polysacchariden: 1. unverzweigte Polysaccharide mit 100 bis 2000 Glucoseresten, welche durch $\alpha$-1,4-Bindungen vereint sind und für welche der Vortragende die früher in anderem Sinne verwendete Bezeichnung Amylose verwenden möchte.



Amylose

Die Amylose hat die gleiche Strukturformel wie die Cellulose und weicht im durchschnittlichen Molekulargewicht nicht wesentlich von dieser ab, zeigt aber ein ganz anderes Verhalten. Der Unterschied ist, daß in der Amylose die Polysaccharidbindungen in cis-Stellung zueinander stehen und bei der Cellulose in cis-trans-Stellung. Im Modell ergibt die Cellulosestruktur einen geraden Stab und bei der Amylosestruktur ist es nicht möglich, das Modell gerade auszurichten, es ergibt sich ein Knäuel oder eventuell eine Spirale.

Im Gegensatz zur Amylose ist der andere Bestandteil der Stärke, für welchen der Vortragende die Bezeichnung Amylopektin verwendet, ein vielfach verästeltes Polysaccharid. Die Verästelung kommt durch Isomaltosebindung zustande, bei welcher der Eingriff durch $\alpha$-1,6-Bindung statt durch $\alpha$-1,4-Bindung erfolgt. Eine andere Möglichkeit der Abzweigung gibt es nicht (GIBBONS und BOISSONNAS).



Sowohl Amylose als Amylopektin werden von Amylasen angegriffen, aber auf verschiedene Weise. Um zu vermeiden, daß sich diese beiden Reaktionen überlagern, ist es notwendig, Amylose und Amylopektin zu trennen.

Es läßt sich keine für alle Stärkesorten gültige Anweisung zur Trennung der beiden Stärkebestandteile geben. Auf jeden Fall ist es zweckmäßig, die niedrigmolekulare und die hochmolekulare Amylose getrennt darzustellen. Man benutzt die Beobachtung von SCHOCH, daß Amylase durch Alkohole mit mehr als drei Kohlenstoffatomen ausgefällt wird. Beispielsweise wird Kartoffelstärke unter Bedingungen, wo die Stärkekörner gut aufquellen, aber noch nicht platzen, mit Wasser behandelt. Der wasserlösliche Anteil ist die Amylose $A_1$, also der niedermolekulare Anteil der Amylose. Sodann werden die abzentrifugierten Stärkekörner durch Erhitzen auf 110 °C oder durch Rühren im «Waring Blendor» zum Platzen gebracht. Die Lösung wird mit einem Überschuß von Cyclohexanol versetzt, wodurch das Amylopektin in Gestalt seiner Doppelverbindung mit Cyclohexanol ausfällt und aus diesem schließlich das Amylopektin $A_2$ (also der hochmolekulare Anteil des Aminopektins) abgetrennt. Auf Einzelheiten können wir an dieser Stelle nicht eingehen.

Auch die stärkeabbauenden Fermente, die Amylasen, wurden gereinigt. Hierbei ist man noch auf Herumprobieren angewiesen. Fraktionierte Fällung mit Säuren, Aceton, Ammonsulfat usw. bei 0 °C kommen in Frage, ferner Erwärmen und Schütteldenaturierung zur Entfernung störender Proteine. Bei jedem Schritt wird die Anreicherung durch Analyse des N-Gehaltes und durch Bestimmung der enzymatischen Aktivität kontrolliert. Ferner wird die Einheitlichkeit elektrophoretisch geprüft. Ist diese befriedigend, so setzen geduldige Versuche zum Kristallisieren ein, und schließlich wird durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt.

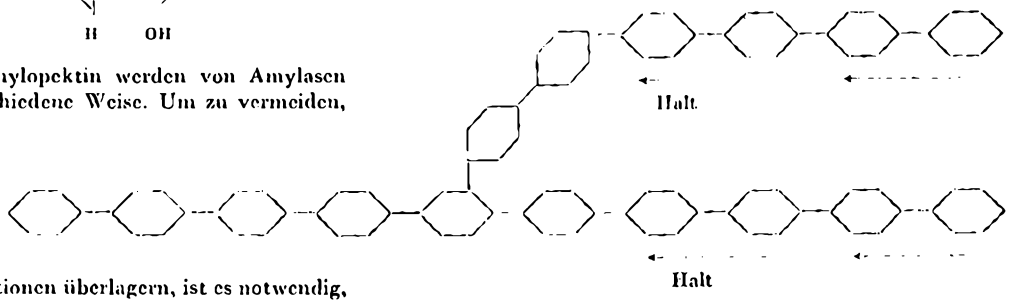
Die aus verschiedenem Material, menschlichem Speichel, menschlichem und tierischem Pancreas, Malz und verschiedenen Bakterien gewonnenen Enzyme unterscheiden sich, wie in Lichtbildern gezeigt wurde, in ihrer Kristallform; außerdem ist die Aktivität sehr verschieden.

Den Abbau der Polysaccharide verfolgt man vor allem durch Bestimmung der durch Spaltung freigewordenen Aldehydgruppen durch Titration mit Jod nach WILLSTÄTTER-SCHUDEL, durch Oxydation mit FEHLINGscher Lösung nach BERTRAND oder schließlich kolorimetrisch mit Hilfe von Dinitrosalicylsäure nach NOELTING und BERNFELD. Die Spaltprodukte bestehen aus Polysacchariden niederen Molekulargewichtes (Dextrinen) einschließlich Maltotriose und verzweigten Tri- und Tetrasacchariden, ferner Maltose, Isomaltose und Glycose.

Um diese Produkte nebeneinander zu bestimmen, verwendet man die von KLUYVER und SMITS VON WAESBERG angegebenen Methoden der ausgewählten Vergärung der Zucker durch besondere Hefearten.

Amylose wird unter günstigen Bedingungen durch Amylase völlig abgebaut. Aus Amylopektin dagegen entsteht neben 60 % Maltose ein hochmolekulares Grenzdextrin, welches mit Jod eine rotviolette Farbreaktion ergibt.

Die Erklärung ist einfach. Das Enzym kann die unverzweigte Amylose vom nicht aldehydischen Ende aus restlos abbauen, wird dagegen durch die Zweigstellen des Amylopektins gehemmt.




Dadurch wird in dem vielfach verzweigten Amylopektinmolekül ein innerer Bezirk abgegrenzt, welchem die Amylasen nichts anhaben können. Es ließ sich zeigen, daß das durch Abbau erhaltene «Grenzdextrin» alle Endgruppen und damit auch alle Zweigstellen des Amylopektins noch enthält.

Bei hoher Enzymkonzentration wird Aminopektin viel rascher angegriffen als Amylose, da bei gleichem mittleren Molekulargewicht die Anzahl der Gruppen, bei welchen die Reaktion einsetzen kann, viel größer ist. Bei geringer Enzymkonzentration macht sich das «Altern» oder Retrogradieren sowohl bei Amylose als auch bei Amylopektinlösungen bemerkbar.

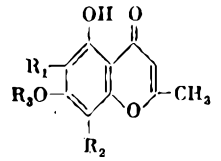
Es bilden sich submikroskopische Aggregate, die enzymresistent sind. Durch Alkalizusatz und nachfolgendes Neutralisieren kann die Angreifbarkeit durch Enzyme wiederhergestellt werden.

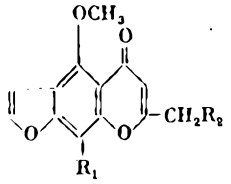
Viel komplizierter sind die Vorgänge beim enzymatischen Abbau von Stärkekörnern und von Stärkekleister. Um diese zu verstehen, muß man die Feinstruktur der Stärkekörner kennen. Durch Röntgeninterferenz ist nachgewiesen, daß diese zu einem erheblichen Teil aus sehr kleinen Kristalliten bestehen. Ferner nehmen wir nach HALLER an, daß einzelne Segmente eines Fadenmoleküls sich thermodynamisch so bewegen können, als seien sie von den anderen Segmenten desselben Moleküls unabhängig und daß sie sich auch beim Kristallisieren so verhalten können, indem Segmente verschiedener Moleküle sich zu Kristallgittern ordnen können, während andere Teile der gleichen Moleküle noch von Lösungsmittel umspült, also gelöst sind. Ebenso können Segmente des gleichen Fadenmoleküls verschiedenen Kristalliten angehören. Auf Grund so gewonnener Erkenntnisse muß eine ganze Reihe älterer Molekulargewichtsbestimmungen von Stärken angezweifelt werden. E. HERZOG

Sitzung vom 16. Januar 1952

H. SCHMID (Zürich), *Die natürlichen Chromone*

Arbeiten der letzten Jahre haben ergeben, daß die Pflanze neben der großen Gruppe der flavanoiden Pflanzenstoffe auch α-Benzopyronderivate aufbaut, die an Stellung 2 eine Methyl- (bzw. Oxymethyl)-Gruppe besitzen, die natürlichen Chromone. Bis heute sind deren 9 bekannt; es ist zu erwarten, daß in Zukunft noch weitere Vertreter aufgefunden werden.





$R_1$=$R_2$=H; $R_3$=$CH_3$: Eugenin

$R_1$=$R_3$=$CH_3$; $R_2$=H: Eugenitin

$R_1$=$R_3$=H; $R_2$=$CH_3$: Isoeugenitol

$R_1$=H; $R_2$=$R_3$=$CH_3$: Isoeugenitin

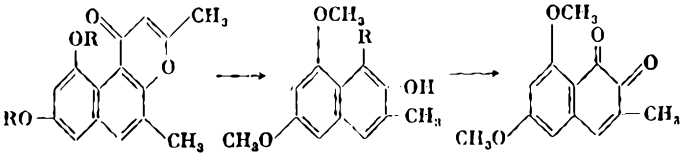
$R_1$=$CH_2$—CH=C($CH_3$)($CH_3$); $R_2$=$R_3$=H: Peucenin

$R_1$=$R_2$=H: Visnagin

$R_1$=$OCH_3$; $R_2$=H: Khellin

$R_1$=H; $R_2$=O-Glucose: (+)-Khellolglucosid

Zur Konstitutionsaufklärung der natürlichen Chromone haben sich neben Farbreaktionen und den UV-Spektren (die angeführten Chromone sind farblos) der Nachweis der reaktionsfähigen 2-Methylgruppe (Bildung von gefärbten Arylidenkondensationsprodukten) sowie die alkalische Spaltung als besonders wichtig erwiesen. Bei der letzteren entstehen in einem von der Substitution abhängigen Verhältnis unter Aufsprengung des α-Pyronringes nebeneinander ein Phenol, Aceton, Kohlensäure und ein o-Oxyacetophenon und Essigsäure. Ausführlicher wurde vom Verfasser die Strukturermittlung des aus *Eleutherine bulbosa* in sehr kleiner Menge isolierten Eleutherinols (I) behandelt. Sein Dimethyläther II gab beim Verkochen mit Lauge neben Aceton und Essigsäure die beiden Naphtole III und IV. Ersteres wurde zur 3,5-Dimethoxyphtalsäure, letzteres mit Bleitetraacetat zu den Naphtochinonen V und VI abgebaut. Die Verbindung VI ließ sich ausgehend von Resorcindimethyläther und Methylbernsteinsäure-anhydrid über das 3-Methyl-6,8-dimethoxy-1,4-naphtochinon in eindeutiger Weise synthetisieren. Fußend auf Resultaten, welche beim Studium der Bleitetraoxydation einfacher Naphtole gewonnen worden waren, ließ sich zeigen, daß die beiden Stoffe III und IV β-Naphtole darstellen. Eleutherinol besitzt daher die Formel I und stellt das erste in der Natur angetroffene Naphtopyron dar.



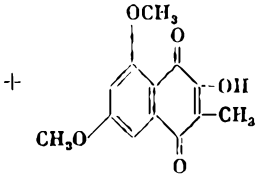
I: R=H Eleutherinol

II: R=$CH_3$ Eleutherinol-dimethyläther

III: R=$COCH_3$

IV: R=H

V



VI

Anschließend wurden die zum künstlichen Aufbau von Chromonen brauchbaren Verfahren anhand der Synthese von Peucenin und Khellin aufgeführt und kurz die pharmakologische Wirkung und therapeutische Anwendung der Chromone besprochen. Khellin besitzt eine ausgeprägte koronar-dilatierende Wirkung. Klinisch wurde es bei der Behandlung von Angina pectoris, Bronchialasthma und Keuchhusten erprobt.

Zum Schluß diskutierte der Vortragende eine heuristisch nützliche Hypothese, nach welcher zahlreiche Naturstoffe, wie Lignin, Eugenol, Coniferylalkohol, die Cumarine, Chromone, Anthocyanidine, Anthoxanthine, Isoflavone, Rotenoide u.a.m. von der Pflanze über einen hydroxylierten, zyklischen $C_6$-$C_3$-Vorläufer synthetisiert werden. E. HERZOG

**Eidgenössische Technische Hochschule**

ROBERT-GNEHM-Vortrag vom 23. Januar 1952

K. SCHUBERT (Stuttgart), *Anwendung des Bandmodells der Elektronentheorie auf die Kristallchemie metallischer dichter Kugelpackungen*

Die Chemie der einfachen intermetallischen Verbindungen ist, verglichen mit anderen Zweigen der Chemie, noch verhältnismäßig wenig entwickelt. Ein hervorragendes Hilfsmittel zur experimentellen Erforschung der Metallchemie ist die röntgenographische Strukturuntersuchung. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode hat dazu geführt, daß heute ein gewisser Überhang an experimentellen Kenntnissen gegenüber den theoretischen Kenntnissen besteht. Prinzipiell sollten die Methoden der Quantentheorie eine vollständige «Erklärung» der Metallchemie ermöglichen. Die hierbei notwendigen Rechnungen sind aber so kompliziert, daß allgemein die sogenannten «halbempirischen» Methoden angewendet werden: das ist lediglich die alte Methode der Chemie, aus der Erfahrung Modelle herzuleiten und diese wieder an der Erfahrung zu prüfen, mit einem Unterschied gegen früher, daß die Modelle heute quantenmechanischer Natur sind. Auf die Strukturenfamilie der sogenannten dichtesten Kugelpackungen, die eine bemerkenswerte Vielgestaltigkeit an Verzerrungen aufweist, wurde das Bandmodell der Elektronentheorie angewandt. Es wurde gezeigt, daß eine große Anzahl dieser Verzerrungen im Rahmen des Bandmodells verstanden werden können.

Im einzelnen ging der Vortragende auf folgende Erscheinungen ein: tetragonale Verzerrung kubisch dichtester Packungen der Art NiZn und der Art In(Sn)[1]; trigonale Verzerrungen kubisch dichtester Kugelpackungen bei der Elementstruktur des Hg; hexagonal verzerrte dichteste Kugelpackungen der Art $Au_4In$, der Art $CuZn_4$ und der Art Zn(Cu); Bandstruktur des Mg; orthorhombisch verzerrte $A_3$-Packungen der

[1] In(Sn) bedeutet Indiummischkristalle im System In–Sn.

Art $Ag_3Sb$ und der Art $Ag_3Sn$; trigonal verzerrtes $A_2$-Gitter; NiAs- und MnP-Typen. – Die Entwicklung ließ erkennen, daß ein großer Teil der Erscheinungen verträglich mit dem Bandmodell der Elektronentheorie ist, daß aber ein anderer großer Teil der Erscheinungen darauf hinweist, daß das Bandmodell bei weitem nicht in der Lage ist, als Grundlage für die Metallchemie zu dienen. Vielmehr weisen eine größere Anzahl von Vorkommnissen deutlich auf ein heute in der theoretischen Physik noch im Fluß befindliches Problem: die Ortskorrelation der Valenzelektronen. E. Herzog

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

*Anorganische Chemie auf physikalisch-chemischer Grundlage.* Von A. Klemenc. XIX + 430 Seiten. Springer-Verlag, Wien 1951. Gebunden Fr. 24.50. – In dem vorliegenden kurzen Lehrbuch der anorganischen Chemie wird versucht, einerseits in das Studium der Chemie einzuführen und andererseits das große Gebiet der anorganischen Chemie in den Grundlinien darzustellen. Dies geschieht durch Heranziehung und Benützung allgemeiner Gesetze der Physik und physikalischen Chemie. Der Kürze des Buches entsprechend muß auf deren Ableitung verzichtet und diese als bekannt eingeführt werden. Der ganze Stoff ist in 60 Kapitel unterteilt. Die ersten rund 30 behandeln im wesentlichen Fragen der physikalischen Chemie und in diese sind vereinzelte chemisch beschreibende eingestreut. In der zweiten Hälfte des Buches wird zur Hauptsache die Chemie der einzelnen Elemente besprochen. Die allgemeinen Kapitel sind nicht nach einer bestimmten Systematik angeordnet, das Aufsuchen bestimmter Fragen wird durch ein ausführliches Register erleichtert. Im großen und ganzen finden die wichtigsten Probleme der allgemeinen und physikalischen Chemie Berücksichtigung, doch fehlt z. B. ein Abschnitt über die kinetische Gastheorie und den Bau der Moleküle. Die Besprechung der einzelnen Elemente erfolgt nach den Gruppen des periodischen Systems; dabei wird bei jeder Gruppe zunächst eine knappe Zusammenfassung der wesentlichsten Eigenschaften der darin enthaltenen Elemente gegeben. Energetische Gesichtspunkte werden gebührend berücksichtigt. Technologische Fragen werden nur bei der Schwefelsäure und der Metallurgie des Eisens behandelt. W. Feitknecht

*Präparative anorganische Chemie.* Von H. Hecht. VII + 216 Seiten. Verlag Springer, Berlin 1951. Gebunden DM 19.80. – Die anorganische Chemie erlebt gegenwärtig eine Renaissance, einerseits durch die Erschließung des Gebietes der Festkörper, andererseits durch die Entwicklung von Verbindungsklassen, die nur durch eine subtile Präparationstechnik zugänglich sind. Das Bedürfnis nach einer moderne Gesichtspunkte berücksichtigenden Anleitung zum präparativen Arbeiten in der anorganischen Chemie ist deshalb groß, zumal die altern derartigen Werke vergriffen sind. Im vorliegenden Buch sind in einem ersten Kapitel die allgemeinen modernen Arbeitsmethoden auf 12 Seiten zusammengestellt. Es folgen Kapitel über die laboratoriumsmäßige Darstellung der wichtigsten Gebrauchsgase, über ausgewählte Beispiele der Darstellung von Metallen, Oxyden und Hydroxyden, von Hydriden, Halogenverbindungen, Salzen der Thio- und Sauerstoffsäuren, ein recht umfangreicher Abschnitt über Komplexverbindungen und zum Schluß ein Kapitel über kolloide Lösungen. Jedem Kapitel ist eine kurze allgemeine Betrachtung vorangestellt. Hinweise auf die Originalliteratur erleichtern ein Vertiefen in das bearbeitete Beispiel. Die praktischen Anleitungen sind notgedrungen sehr knapp gehalten. Die Stoffauswahl ist im großen und ganzen zweckentsprechend; immerhin vermißt man gerade gewisse neuerdings aktuell gewordene Gebiete, wie z. B. die der Carbonyle, Phosphate, Silikate und anderer Kristallverbindungen.
W. Feitknecht

*Handbuch der präparativen anorganischen Chemie.* 1. Lieferung. Herausgegeben von G. Brauer. 160 Seiten. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1951. Geheftet DM 21.—. – Das oben besprochene Buch von Hecht kann entsprechend seinem Umfang nur einen Ausschnitt aus dem ganzen Gebiet der präparativen anorganischen Chemie geben. Es ist als ein sehr glücklicher Umstand zu bezeichnen, daß zu gleicher Zeit das in 8 Lieferungen zu je 160 Seiten vorgesehene Handbuch der präparativen anorganischen Chemie zu erscheinen beginnt. Der Herausgeber hat eine größere Zahl namhafter Forscher als Mitarbeiter gewinnen können, von denen jeder das ihm nahestehende Gebiet zu bearbeiten hat. Nach der Inhaltsübersicht zerfällt das Werk in ein erstes kurzes Kapitel: Präparative Methoden, ein zweites wesentlich umfangreicheres, in dem in 29 Abschnitten die einzelnen Elemente und Verbindungen abgehandelt werden, während im dritten, wiederum kürzeren Schlußkapitel einige spezielle Stoffgruppen zur Besprechung kommen sollen. Das hier gegebene Verzeichnis erscheint allerdings noch unvollständig. – In der vorliegenden 1. Lieferung besprechen P. W. Schenk und G. Brauer auf 94 Seiten die Grundlagen der präparativen Methodik. Zunächst sind Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedener Gläser und keramischer Massen zusammengestellt. Es folgen Abschnitte über Erzeugung und Messung hoher und tiefer Temperaturen, Vakuumtechnik, Arbeiten mit Gasen, elektrische Entladungen, Reinigung von Substanzen und Züchtung großer Kristalle. Eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Literaturhinweise schließt dieses Kapitel. Die restlichen Seiten dieser Lieferung enthalten die Abschnitte über Wasserstoff, Deuterium, Wasser (von M. Baudler), Wasserstoffperoxyd (M. Schmeisser), Fluor, Fluorwasserstoff (H. von Wartenberg) und den Beginn des sehr umfangreichen Abschnittes über Fluorverbindungen (W. Kwasnik). Die Tendenz des Handbuches, die aktuellen Probleme der präparativen anorganischen Chemie besonders zu betonen, kommt in der ausführlichen Behandlung der Deuteriumverbindungen deutlich zum Ausdruck. Die klar und mit der nötigen Ausführlichkeit geschriebenen Texte sind durch zweckentsprechende Strichzeichnungen illustriert, die ein sehr eindrückliches Bild von den hohen Anforderungen der modernen anorganischen Präparationstechnik geben. Das Buch dürfte rasch Eingang in die chemischen Bibliotheken finden und bald für den präparativen Chemiker zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel werden. W. Feitknecht

*Handbuch der präparativen anorganischen Chemie.* 2. Lieferung. Herausgegeben von G. Brauer. 160 Seiten. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1951. Geheftet DM 21.—. – Der ersten Lieferung ist sehr rasch die zweite gefolgt. Sie bringt den Schluß des Abschnittes der Fluorverbindungen, umfassend auch die Darstellung der Metallfluoride. Es folgt der Abschnitt über Chlor, Brom, Jod (M. Schmeisser), in dem vor allem die Polyhalogenide, die Halogensauerstoffsäuren und ihre Alkalisalze besprochen werden. Nach dem kurzen Abschnitt über Sauerstoff und Ozon (P. W. Schenk) kommen von demjenigen über Schwefel, Selen, Tellur (F. Fehér) noch Schwefel und seine Verbindungen zur Sprache. Auch in dieser Lieferung finden wiederum die aktuellen Probleme der anorganischen Chemie eine besondere Berücksichtigung. Der Beschreibung eines jeden Präparates sind die Literaturhinweise gleich beigefügt, was als sehr zweckmäßig zu bezeichnen ist. W. Feitknecht

*Textbook of Electrochemistry*. Vol. II. Von G. KORTÜM und J. O'M. BOCKRIS. XIII + 530 Seiten. Elsevier Publishing Company, New York, Amsterdam, London, Brussels 1951. Gebunden 70 s. – Der zweite Band der von BOCKRIS besorgten Übertragung des *Lehrbuchs der Elektrochemie* von G. KORTÜM ins Englische (Besprechung des ersten Bandes vgl. Chimia 5, 285, 1951) bringt zuerst die letzten drei Kapitel der deutschen Ausgabe. Im Vergleich zu dieser ist hervorzuheben die ausführlichere Besprechung und Theorie der elektrischen Doppelschicht in Kap. X (Electrical phenomena at interfaces), dann aber besonders die Ausführungen über die Polarisationserscheinungen in Kap. XI (Irreversible electrode processes). Der Elektrochemiker wird es begrüßen, hier eine klare und übersichtliche Darstellung des heutigen Standes der Forschung auf diesem Gebiet aus erster Hand zu erhalten. Kap. XII (Electrochemistry of Gases) entspricht wieder weitgehend der deutschen Vorlage. – Unterstützt von R. PARSONS und B. E. CONWAY hat BOCKRIS den Text von G. KORTÜM um drei weitere Kapitel bereichert: Kap. XIII (Experimental methods of electrochemistry, 86 Seiten) gibt einen Überblick über moderne Methoden der Elektrochemie. Die Beschreibung ist knapp, aber reichlich mit Literaturangaben dotiert. Kap. XIV (Tables of certain physico-chemical quantities, 162 Seiten) enthält eine große Zahl von Tabellen mit Daten, die für den Elektrochemiker von Interesse sind. Die Tabellen zeichnen sich dadurch aus, daß sie durchwegs die entsprechende Originalliteratur angeben und, wenn immer möglich, die Genauigkeit der Werte verzeichnen. Ein letzter Abschnitt endlich (Examples, 77 Seiten) gibt zu jedem der ersten zwölf Kapitel je zehn Aufgaben und Rechnungsbeispiele von steigendem Schwierigkeitsgrad, nebst den zugehörigen Lösungen. Viele der Beispiele sind der Literatur entnommen, die zitiert wird, so daß sich der Studierende leicht weiter in die Materie vertiefen kann.

K. HUBER

*Pulp and Paper*. 1. Band. Von JAMES P. CASEY. XXIII + 795 Seiten. Verlag Interscience Publishers, New York und London 1952. Gebunden $ 15.00. – In diesem Werk wurde ein umfangreiches Material über Chemie und chemische Technologie des Zellstoffes und des Papiers zusammengetragen. Die ersten drei Kapitel sind den wissenschaftlichen Erkenntnissen über Cellulose und Hemicellulose, dem Lignin und den Zellstoffholzarten gewidmet. Dann folgt die Gewinnung des Zellstoffes sowie seine Bleichung und Reinigung. Die eigentliche Papierbereitung wird in Papierstoff- und Papierblattbereitung aufgeteilt. Weitere Kapitel befassen sich mit Füllen und Beschweren, innerem und äußerem Leimen, Naßfestmachen und Färben. Anschließend werden noch die mikrobiologischen Fragen und das Wasser besprochen. Trotz dem reichhaltigen Material bleibt die Übersichtlichkeit und Verständlichkeit immer sehr gut bewahrt. Die Ausstattung ist im allgemeinen gut, nur das Papier ist teilweise stark durchscheinend, was gerade in einem Buch über Papier besonders auffällt.

CH. SCHWEIZER

*Chemistry of Wood*. Von ERIK HÄGGLUND. X + 631 Seiten. Verlag Academic Press Inc., New York 1951. Gebunden $ 13.50. – Immer mehr Stimmen hört man, welche das im Gegensatz zu Kohle und Erdöl von der Natur rasch regenerierte Holz als das organische Rohmaterial der Zukunft für die chemische Industrie bezeichnen. Da ist es denn erfreulich, daß in dem vorliegenden, vorzüglich ausgestatteten Buch die bereits bekannten Tatsachen der Holzchemie von dem bekannten schwedischen Fachmann behandelt werden. Die Cellulosegewinnung steht hier allerdings immer noch im Vordergrund, doch sind auch bereits der Holzverzuckerung und der trockenen Destillation eigene Kapitel gewidmet. In einem weiteren Kapitel wird die kaustische Schmelze, die Behandlung mit Alkali unter Druck und die Digestion mit Teer oder Phenolen behandelt. Wertvolle Ergänzungen sind Kapital über Morphologie und Physiologie des Holzes, seine physikalischen Eigenschaften, die Zusammensetzung, das Lagern und die natürliche Zersetzung. Da über die Cellulosederivate bereits mehrere Monographien bestehen, wurden diese nicht behandelt.

CH. SCHWEIZER

*The Chemistry of Lignin*. Von F. E. BRAUNS. XV + 808 Seiten. Verlag Academic Press Inc., New York 1952. Gebunden $ 14.50. – Der Verfasser ist der Ansicht, daß eine befriedigende Verwertung des täglich bei der Cellulosegewinnung und auch bei der Holzverzuckerung anfallenden Lignins deshalb noch immer nicht gefunden worden sei, weil dessen chemische Struktur nicht bekannt ist. Er hat sich deshalb der mühevollen Arbeit unterzogen, die Literatur der letzten zwanzig Jahre über die Ligninchemie kritisch zu sichten und zusammenzustellen. Dabei hat er viele Widersprüche festgestellt und sich bemüht, Klarheit in die Begriffsbestimmungen und die bisher erzielten Resultate zu bringen. Auf diese Weise wurde ein Buch geschaffen, das eine wertvolle Grundlage für weitere Forschungen darstellt. Es wird auch wegen seiner gepflegten Ausstattung gerne zur Hand genommen werden.

CH. SCHWEIZER

*Einführung in die Chemie der Silikone*. Von EUGENE G. ROCHOW. 221 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1952. Gebunden DM 21.80. – Ausgehend von den einfachen homöopolaren Siliciumverbindungen und der Kohlenstoff-Silicium-Bindung führt uns das gut ausgestattete Buch zu den monomeren und polymeren Organosiliciumverbindungen. Nach Besprechung der physikalischen Chemie der Silikone folgt ein Abschnitt über mit Hilfe dieser Verbindungen hergestellten wasserabstoßenden Filme und Schutzanstriche. In einem besonderen Kapitel werden noch die technischen Produktionsfragen behandelt, wobei weitgehend auch auf die wirtschaftliche Seite eingegangen wird. Ein Überblick über die analytischen Methoden schließt sich an. In Tabellen sind die physikalischen Eigenschaften der Organosiliciumverbindungen nach chemischen Gruppen geordnet zusammengestellt, was ihr Auffinden gegenüber einer Verteilung über das ganze Buch erleichtert, andererseits aber auch den mehr allgemein interessierten Leser von diesem speziellen Tatsachenmaterial entlastet. Dieser Überblick über den Stand der Forschung auf diesem Gebiete dürfte für Chemiker, Ingenieure und Konstrukteure nützlich sein. In dieser deutschen Ausgabe des Buches wird auf die Schreibweise «Silikon» für das englische Wort *silicone* Wert gelegt, weil englisch *silicon* Silicium heißt, was bereits zu zahlreichen Irrtümern in deutschen Referaten über amerikanische und englische Arbeiten geführt haben soll.

CH. SCHWEIZER

*Organische und anorganische Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel*. Von C. LÜTTGEN. 365 Seiten. Verlag Straßenbau, Chemie und Technik, Heidelberg 1952. Gebunden DM 48.–. – Das Buch gibt einleitend in konzentrierter Form einen ausgezeichneten Überblick über die chemischen Grundlagen der Waschmittel, die bekanntlich zufolge der raschen Entwicklung der Synthetika heute eine große Mannigfaltigkeit aufweisen. Dann folgt der eigentliche Referatenteil in Form von Auszügen der einschlägigen Patente, geordnet nach folgenden Hauptgruppen: organische Wasch- und Reinigungsmittel, anorganische Wasch- und Reinigungsmittel, Bleichmittel, spezielle Wasch- und Reinigungsmittel (lösungsmittelhaltige Produkte, desinfizierende Mittel, Haarwaschmittel usw.), Fleckenentfernungsmittel. Ein Patentnummern-, Namen- und Stichwortverzeichnis bildet den Abschluß des Buches. – Berücksichtigt sind die Patente praktisch aller Länder. Der Verfasser greift teilweise bis auf Patente aus der Jahrhundertwende zurück, erfaßt aber vorwiegend diejenigen aus den Jahren 1930 bis Mitte 1951. Von einem Werturteil wurde begreiflicherweise abgesehen. Wertvoll für den Praktiker ist ferner eine Übersichtstabelle über die wichtigsten Handelsmarken von Waschrohstoffen, Netz- und Bleichmitteln, mit kurzen Angaben ihrer wesentlichen chemischen Merkmale. – Das vorliegende Werk stellt eine wertvolle Ergänzung und Erweiterung dar zu den vor rund zehn Jahren in ihrer letzten Auflage erschienenen beiden Büchern «Netz-,

Dispergier- und Waschmittel» von F. Müller und A. van der Werth, und «Seifenherstellung und Seifenerzeugnisse» von C. H. Müller, C. Lüttgen und A. van der Werth. Jedenfalls dürfte das vorliegende Werk, das einen interessanten Einblick in die Entwicklung der Wasch- und Bleichmittel bis zum heutigen Stand gibt, sowohl dem Fabrikanten wie auch dem Verbraucher viel Nützliches bieten. Ed. Jaag

*Medicinal Chemistry*, 2. Band. Von A. Burger. 506 Seiten. Interscience Publishers, New York und London 1951. Gebunden $ 10.00. – Nachdem von den Wirkstoffen die Vitamine bereits am Schluß des ersten Bandes (Chimia *5*, 264, 1951) noch in einem besonderen Kapitel behandelt worden sind, beginnt der zweite Band mit der Besprechung der Hormone. Sodann folgt ein Kapitel über die essentiellen Amino- und Fettsäuren. Der meiste Platz ist aber den Mitteln gewidmet, die zur chemotherapeutischen Bekämpfung von Krankheiten dienen, welche von krankheitserregenden Organismen erzeugt werden. In den beiden letzten Kapiteln sind noch die Sterilisation und Desinfektion sowie die Antiseptika besprochen. Wo nötig werden in den einzelnen Kapiteln sowohl die Krankheitsbilder als auch die experimentellen Methoden zur Auswertung der Heilmittel behandelt. Für den Chemiker wäre vielleicht hier die Erklärung der ihm nicht immer geläufigen medizinischen Fachausdrücke erwünscht gewesen. Die noch unabgeklärten Beziehungen zwischen biologischer Wirksamkeit und chemischer Konstitution wurden mit vorsichtiger Zurückhaltung erwähnt. Der zweite Band schließt mit einem beide Teile umfassenden ausführlichen Sachverzeichnis ab. Der Chemiker dürfte immer wieder mit Vergnügen nach diesen beiden handlichen und sehr gut ausgestatteten Bänden greifen.
Ch. Schweizer

*Polymerisationskinetik*. Von L. Küchler. VIII + 287 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951. Gebunden DM 36.60. – In der Einleitung wird die heutige Bedeutung der Synthesen von Makromolekülen beleuchtet; es werden ferner die hauptsächlichen Synthesearten Polymerisation und Polykondensation, sowie die Strukturtypen der Makromoleküle und die Grundlagen der Reaktionskinetik kurz erläutert. Der Hauptteil des Buches ist den Polymerisationsreaktionen gewidmet, und zwar werden zuerst die experimentellen Methoden besprochen, welche Aufschlüsse über die Kinetik liefern, dann folgt eine Behandlung der Reaktionsabläufe und hierauf eine ins einzelne gehende Besprechung der durch Radikale und der durch Ionen ausgelösten Polymerisationen. Ein letzter kurzer Abschnitt ist der Kinetik der Polykondensationen gewidmet. Das Buch zeichnet sich durch mäßigen Umfang sowie klare und übersichtliche Darstellung des großen Gebietes aus. Es ist mit zahlreichen Tabellen und Figuren ausgestattet, welche das Verständnis der teilweise vielgestaltigen Beziehungen wesentlich erleichtern. Dem Fachmann weist es den Weg zu den Einzelerscheinungen der Synthesereaktionen von Makromolekülen, wobei die ausgedehnten Literaturverzeichnisse bei den einzelnen Abschnitten besonders wertvoll sind; dem der Kunststoffchemie Fernerstehenden vermittelt das Buch einen vorzüglichen Überblick über die physiko-chemischen Probleme, welche sich mit der Erforschung der makromolekularen Stoffe in den letzten Jahrzehnten stellten. R. Signer

## Extraits Referate Relazioni

(Dr. Ch. Schweizer zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

### Allgemeine chemische Technik
### Technique chimique générale

66.0... *Druckhydrierung mit Ultraschall*. P. Möckel, Chem.-Ing.-Techn. *24*, 153–4 (1952). – Die Hydrierung unter Druck macht schon im Laboratorium Schwierigkeiten. Die dazu erforderlichen Apparaturen, z. B. Schüttelautoklaven, sind kompliziert. Druck- und Korrosionsfestigkeit sind Faktoren, die eine Druckhydrierung kostspielig machen. Dagegen gestattet die Druckhydrierung mit Ultraschall, mit gewöhnlichen, offenen Glasapparaturen zu arbeiten. Die mit Hilfe von Ultraschallwellen im Reaktionsgut erzeugten Drucke machen sich nach außen nicht bemerkbar, sondern treten nur an den Phasengrenzflächen zwischen Gas und Flüssigkeit auf. Ein Durchrühren ist in diesen offenen Gefäßen ohne weiteres nach den in Laboratorium und Technik üblichen Arbeitsweisen während der Druckhydrierung möglich. C. S.

### Allgemeine anorganische Industrien
### Industries inorganiques générales

666.8/.9... *Leichtbeton*. L. H., Neue Zürcher Ztg. Nr. 108, 16. 1. 1952. – Beim Leichtbeton ist der Sand des üblichen Betons (Schwerbeton) ganz oder teilweise durch Luftbläschen ersetzt. Seine Aufbereitung geht in üblicher Weise vor sich, doch werden Emulgatoren oder Stabilisatoren hineingemischt, um die Luft in Form fein verteilter Bläschen festzuhalten. Dieser Luftporenbeton besitzt geringere Festigkeit als der Schwerbeton, aber auch geringeres Raumgewicht und kleineres Wärmeleitvermögen. Er ist also dort geeignet, wo eine leichtere Bauweise in Frage kommt und möglichst gute Wärmeisolation erwünscht ist. Auch die Wasseraufnahmefähigkeit ist gering. C. S.

666.8/.9... *Leichtbeton in Schweden*. W. A. Rychner, Schweiz. Bauzeitung 70, 155–61 (1952). – Poröser Leichtbeton, wie er besonders in Schweden in großem Umfang verwendet wird, gewährt einen guten Wärmeschutz – erheblich besser als Backsteinmauerwerk – und erlaubt, besonders in Form von fabrikmäßig hergestellten Bausteinen und armierten Platten, ein rasches und billiges Bauen. Zur Herstellung können verschiedene Rohstoffe in geeigneter Mischung verwendet werden, u. a. Sand, Schieferasche, Kalkstein, Zement und Kalk, unter Zusatz von Al-Pulver, das durch Gasentwicklung als Triebmittel wirkt und die Poren hervorbringt. Die Härtung der aus solchen Massen hergestellten Blöcke und Platten erfolgt vorzugsweise in Autoklaven durch gespannten Wasserdampf. Die fertigen Platten sind witterungs- und frostbeständig, sie lassen sich nageln, bohren, sägen. A. Koller

677.52... *«Flumser Steinwolle»*. H. Suter, Neue Zürcher Ztg. Nr. 663, 26. 3. 1952. – Neuerdings erhält man eine *«Steinwolle»* durch Schmelzen von Serpentit, Kalkstein und Dolomit im Lichtbogen des Elektroofens bei 1500 °C und Zerblasen des geschmolzenen Produktes. Die so erzielte Faserung ergibt ein der Schlacken- oder Glaswolle gleichwertiges Isoliermaterial. C. S.

### Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Aluminiumfolienpackungen*. R. S. Reynolds, Sr., Modern Metals *7*, 41–4, 47, 48, 50 (1951). – Seit der Einführung von Zigarettenpackungen mit Al-Folie in den zwanziger Jahren in den USA hat die Verwendung von Al-Folie für Packungen verschiedenster Art einen ungeahnten Aufschwung genommen. Durch Lackieren, Bedrucken, Kaschieren mit Papier wie auch unter Verwendung von Verbundwerkstoffen aus Folie mit Kunststoff- oder Holzauflagen lassen sich Säckchen, Dosen-, Kästchen- und Faltpackungen in mannigfaltigen Ausführungen zur Aufnahme von festen, halbfesten oder flüssigen

Füllungen von Lebensmitteln und anderen Warengattungen herstellen. Es werden Beispiele aufgeführt für Al-Folienpakkungen in verschiedenen Ausführungsformen. Auch Kapselverschlüsse für Milchflaschen werden erwähnt. Mit Papier und/oder Thermoplastkunstharz kaschierte Folien eignen sich u. a. zum wasserdichten Verpacken und zum Einlagern von Maschinenteilen und Waffen, für chirurgische Instrumente der Sanitätstruppen u. a. m. A. KOLLER

## Allgemeine organische Industrien
## Industries organiques générales

661.73... *Racemische Weinsäure aus Maleinsäure.* J. M. CHURCH und R. BLUMBERG, Ind. Eng. Chem. *43*, 1780 (1951). – Weinsäure, die als Nebenprodukt der Weinbereitung nur in ungenügenden Mengen anfällt, kann durch Oxydation von Maleinsäure, einem großtechnischen Nebenprodukt, billig erhalten werden:

$$HOOC-CH=CH-COOH + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow HOOC-CHOH\ CHOH-COOH$$

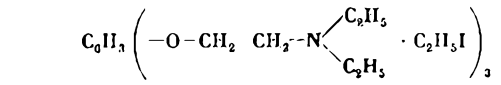
Als Oxydationsmittel erwies sich Wasserstoffsuperoxyd als besonders geeignet. Als Katalysator dient Wolframsäure. C.S.

665.54 *Chemische Raffination von Erdöldestillaten mittels Formaldehyd.* E. ARUNDALE, Chem. Eng. News *30*, 520 (1952). – Die chemische Raffination der Erdöldestillate wurde bekanntlich bisher mit Schwefelsäure vorgenommen, wobei sich die ungesättigten Anteile sowie die Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen in Form von teerartigen Säureharzen abscheiden. Der Mangel an Schwefelsäure hat nun dazu geführt, an Stelle dieser Säure Formaldehyd zu verwenden. Dieses Verfahren beruht auf der Bildung von Kondensationsprodukten, welche der Formaldehyd mit verschiedenen Olefinen eingeht. Außerdem reagiert Formaldehyd mit Mercaptanen und Thiophen unter Bildung flüchtiger Produkte, welche als eine hochsiedende Fraktion entfernt werden können. Das Verfahren soll mit einem geringeren Verlust an Substanz und Octanzahl arbeiten und auch einen reineren Brennstoff ergeben als die Behandlung mit Schwefelsäure. C.S.

665.71... *Gewinnung von Methan aus Kohlenflözen.* L. T. MINCHIN, Times Rev. Ind. 24 (April 1952). – Neuerdings wird in verschiedenen europäischen Ländern Methan durch Anbohren von Kohlenflözen gewonnen. Dadurch werden beim nachfolgenden Kohlenabbau schlagende Wetter vermieden, und gleichzeitig ein wirtschaftlicher Vorteil durch Verwertung des Methans, namentlich als Brennstoff, erzielt. C.S.

667.12... *Oberflächenaktive Alkylaroylsulfopropionate.* G. W. HEDRICK et al., Ind. Eng. Chem. *44*, 314–7 (1952). – Eine neue Klasse von oberflächenaktiven Substanzen bilden die Alkylaroylsulfopropionate von der allgemeinen Formel

$$Ar-CO-\ddot{A}-COOR$$
$$\quad\quad\quad



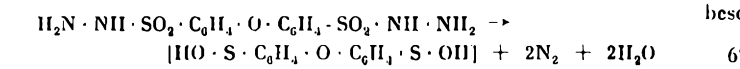
Seine Wirkung klingt im allgemeinen rascher ab als die der natürlichen Produkte, auch scheint es eine größere therapeutische Breite zu besitzen. Toxische Nebenerscheinungen wurden keine beobachtet. C.S.

668.52 *Gewinnung terpenfreier ätherischer Öle.* J.G. KIRCHNER und J.M. MILLER, Ind. Eng. Chem. *44*, 318–21 (1952). – Natürliche ätherische Öle enthalten Terpene und Sesquiterpene, welche im allgemeinen an der Luft schnell oxydiert werden, unter Bildung eines unangenehmen Geruches oder Geschmackes. Terpen- und sesquiterpenfreie Produkte lassen sich auf chromatographischem Wege erhalten. Die Öle werden dabei an mit Hexan gewaschene Kieselsäure adsorbiert und die Kohlenwasserstoffe mit Hexan ausgewaschen, wobei die oxydierten Verbindungen am Adsorbens zurückbleiben. Sie können mit Äthylacetat, Äthylalkohol oder Aceton eluiert werden, um die Kieselsäure wieder zu verwenden. Niedertemperaturdestillation (0°C) gestattet die Wiedergewinnung der Lösungsmittel. Diese chromatographische Methode ergibt eine schärfere Trennung als die fraktionierte Destillation oder die Extraktion mit Lösungsmitteln und vermeidet vor allem die Erhitzung der Öle, welche bei der fraktionierten Destillation notwendig ist. C.S.

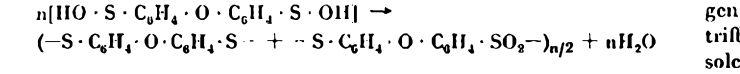
## Kautschuk und Kunststoffe
## Caoutchouc et autres matières plastiques

678 + 679.5... *Entwicklung und Bedeutung von Treibmitteln bei der Herstellung von Schaumstoffen aus Kautschuk und Kunststoffen.* F. LOBER, Angew. Chem. *64*, 65–76 (1952). – Zur Herstellung von Schaumstoffen aus Kautschuk und Kunststoffen wurden ursprünglich als Treibmittel anorganische Salze und andere Substanzen verwendet, die aber nicht befriedigten. Wesentliche Vorteile hinsichtlich ihrer Verteilung, Wirkung und Stabilität brachten organische Verbindungen, welche bei der thermischen Zersetzung Stickstoff liefern, wie Harnstoff und seine Derivate, Diazoaminoderivate, Azonitrile, Azo-dicarbonsäure-Derivate, Hydrazin-Derivate organischer Sulfosäuren, Dinitroso-penta-methylentetramin, Benzyl-monohydrazon, Bis-(imino-amino-methyl)-imid. C.S.

678 + 679.5... *Herstellung von Schaumstoffen aus Kautschuk und Kunststoffen mittels Sulfonylhydrazid.* B.A. HUNTER und D.L. SCHOENE, Ind. Eng. Chem. *44*, 119–22 (1952). – Ein ideales Mittel zur Herstellung von Schaumstoffen aus Kautschuk und Kunststoffen soll weder entfärbend noch färbend wirken und keinen giftigen oder schlecht riechenden Rückstand hinterlassen. Diesen Bedingungen entspricht namentlich das p,p'-Oxybis-(Benzolsulfonylhydrazid), welches man durch Einwirkung von Sulfonylchlorid auf Hydrazin gewinnt. Es läßt sich mit der plastischen Masse gut mischen und gibt beim Erwärmen Stickstoff ab, der für die Erzeugung von Schaumstoffen besonders günstig ist:

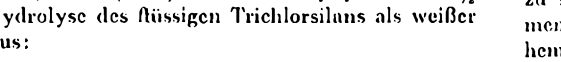


Aus dem Rückstand bildet sich ein Kondensationsprodukt:



Es kann eine zehn- bis fünfzehnfache Ausdehnung der plastischen Masse erzielt werden. C.S.

679.57... *Siliciumoxyhydrid.* G.H. WAGNER und A.N. PINES, Ind. Eng. Chem. *44*, 321–6 (1952). – Siliciumoxyhydrid $SiHO_{1/2}$ fällt bei der Hydrolyse des flüssigen Trichlorsilans als weißer Niederschlag aus:



Es besitzt die Struktur eines hochvernetzten Polymeren. Einige der interessantesten Verwendungsarten sind die Herstellung von Gußformen für die Metallgießerei, die Verwendung als Gerbstoff und als Bestandteil kosmetischer und dermatologischer Präparate (mit spezifischer therapeutischer Wirkung), als Antioxydans in einer Vielheit von Materialien, sowie zur Herstellung von Schwimmseifen, Celluloseschwämmen und anderen Schaumstoffen. Ein monomolekularer Überzug von Siliciumoxyhydrid auf fein verteilter Kieselsäure wird durch Behandlung der Kieselsäure mit Trichlorsilandämpfen erzielt; diese Überzüge, ebenso wie das makromolekulare Material, sind wasserabstoßend und reaktionsfähig mit Olefinen unter Bildung von Si-R-Gruppen:



Die mit einem Siliciumoxyhydridüberzug versehene Kieselsäure kann ebenso wie das Siliciumoxyhydrid allein mit natürlichem oder GR-S-Kautschuk vermischt werden und Kautschukschaum ergeben, da beim Erwärmen Wasserstoff abgeschieden wird:



Schmierfette werden durch Zusätze von Siliciumoxyhydrid gegen Wasser beständig gemacht. C.S.

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

631.4... *Bodenverbesserung durch einen synthetischen Polyelektrolyten.* Chem. Eng. News *29*, 5530–1 (1951). – Eine Verbesserung der Böden kann durch Zusatz von Krilium erzielt werden, dem Natriumsalz hydrolysierten Polyacrylnitrils. Es handelt sich nicht um ein Düngemittel; die Wirkung beruht auf der Lockerung des Bodens und der Verbesserung seiner physikalischen Eigenschaften. Auffallende Ergebnisse wurden innert kürzester Zeit mit erschöpften Böden erzielt. C.S.

668.8 : 614.31... *Überwachte Lebensmittelfarbstoffe.* G.C. INSKEEP und W.H. KRETLOW, Ind. Eng. Chem. *44*, 12–20 (1952). – Die vom Gesundheitsdienst der USA zugelassenen und überwachten Farbstoffe werden in die drei Klassen «FD&C» *(foods, drugs and cosmetics)*, «D&C» *(drugs and cosmetics)* und «External D&C» *(externally applied drugs and cosmetics)* eingeteilt. Die erste Klasse umfaßt 19, die zweite 68 und die dritte 30 Farbstoffe. Die zum Färben von Lebensmitteln zugelassenen gehören in die sechs Klassen der Azo-, Triphenylmethan-, Pyrazolon-, Nitro-, Indigoid- und Xanthenfarbstoffe. Darunter befindet sich auch eine Anzahl der in der Schweiz zugelassenen, wie Indigotin, Lichtgrün SF gelblich, Orange I, Amaranth, Erythrosin, Naphtolgelb S (Na- und K-Salz), Tartrazin. Zum Färben von Butter sind Gelb AB und Gelb OB zugelassen, über deren chemische Natur nichts angegeben wird. Es wird die Herstellung von «FD&C Orange No. 1», dem Natriumsalz der *a*-Naphtol-azo-sulfanilsäure, durch Diazotieren von Sulfanilsäure und Umsetzen mit 1-Naphtol, näher beschrieben. C.S.

674.04... *Neue Theorie der Holzkonservierung.* R.W. FINHOLT et al., Ind. Eng. Chem. *44*, 101–5 (1952). – Man hat früher angenommen, daß die Toxizität gegen Schimmelpilze in homologen Reihen zuerst ansteigt und dann wieder abnimmt. Dies trifft bei mit Alkoholen imprägniertem Holz zu, nicht aber bei solchem, das mit Aminen behandelt wurde. Dies läßt sich dadurch erklären, daß wir zwei Arten von Toxizität zu unterscheiden haben. Die eine kommt innerhalb der Zelle zur Wirkung und ist durch eine Kettenlänge von etwa 12 Kohlenstoffatomen beschränkt, ohne von der Wasserlöslichkeit abhängig zu sein. Die andere wirkt sich an der Oberfläche der Zellmembrane aus, indem sie wahrscheinlich die Nahrungsaufnahme hemmt. Solche Substanzen können wasserlöslich oder -unlöslich sein. C.S.

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten Februar und März 1952 folgende Exportwerte zu verzeichnen:

| Warengruppe | Februar 1952 | März 1952 |
|---|---|---|
| | Exportwerte in 1000 Franken | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 27827 | 28980 |
| b) Chemikalien* | 8611 | 10967 |
| c) Farbwaren | 18926 | 14818 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 1706 | 1791 |
| Total | 57270 | 56556 |
| Zum Vergleich 1951 | 64953 | 69613 |

* ohne Zollpositionen 1084 - 7

Im letzten Bericht wurde darauf hingewiesen, daß die zunehmende Beanspruchung der schweizerischen Quote bei der Europäischen Zahlungsunion (EPU) unsere Behörden veranlaßte, gewisse Vorkehren zu treffen, die das weitere Ansteigen der Exporte, insbesondere nach Frankreich und dem Sterlinggebiet, verhindern sollten. Die entsprechenden schweizerischen Vorschriften waren kaum in Kraft gesetzt, als sich die genannten Länder infolge ihrer auswärtigen Zahlungskrise gezwungen sahen, selbst sehr einschneidende Maßnahmen gegenüber allen Mitgliedstaaten der EPU zu treffen.

*Großbritannien* hatte schon im November 1951 für eine Anzahl Produkte die Liberalisierung aufgehoben. Im vergangenen März wurden weitere Erzeugnisse, so insbesondere auch Pharmazeutika, von der Freiliste gestrichen. Für die entliberalisierten Waren wurden Globalkontingente festgesetzt, die allen EPU-Ländern zur Ausnützung offenstehen. Der Anteil der einzelnen Exporteure an diesen relativ bescheidenen Globalkontingenten zwingt teilweise zu einer wesentlichen Herabsetzung der Ausfuhren nach dem United Kingdom. Neben Großbritannien haben auch andere Länder des Sterlingraumes, wie Australien, Neuseeland und Südrhodesien, Einfuhrrestriktionen erlassen, die zum Teil die chemischen Erzeugnisse ebenfalls betreffen.

*Frankreich* hatte im Februar 1952 die Einfuhr der liberalisierten Waren gänzlich gesperrt. Auch für kontingentierte Erzeugnisse wurden nur noch sporadisch Einfuhrlizenzen erteilt. Dies wirkte sich für die chemische Industrie besonders nachteilig aus, da Frankreich zu einem der wichtigsten Absatzländer gehört. Die nachteiligen Folgen waren um so empfindlicher, als es Frankreich erst Mitte April möglich war, eine Übergangsregelung zu treffen, nach der die Exporte nach Frankreich, wenn auch in bescheidenem Rahmen, wiederaufgenommen werden können. Unser westliches Nachbarland ist nun, nach Westdeutschland, der zweite Mitgliedstaat der EPU, der gezwungen war, auf dem liberalisierten Sektor einen länger dauernden Importstopp zu verfügen. Diese beiden Beispiele zeigen deutlich, daß die Liberalisierung des Warenverkehrs unter den gegenwärtigen, immer noch labilen Verhältnissen nicht ohne Störungen so weitgehend durchgeführt werden kann, wie die Schöpfer der EPU anfänglich glaubten. Es bleibt zu hoffen, daß die Erfahrungen der letzten Wochen und Monate dazu Anlaß geben werden, die Zahlungsunion den Realitäten etwas besser anzupassen, bevor sie am 1. Juli 1952 in ihre zweite Phase eintritt.

Wie sehr sich allerdings die Verhältnisse der EPU-Länder in kurzer Zeit auch in günstigem Sinne ändern können, zeigt gerade Westdeutschland, das anfangs 1951 zu scharfen Einfuhrrestriktionen greifen mußte und nun – vierzehn Monate später – den Liberalisierungsverpflichtungen in vollem Umfange nachkommen kann. Die deutsche Bundesrepublik war nämlich angesichts der sehr befriedigenden Entwicklung ihrer Zahlungsbilanz im Rahmen der EPU in der Lage, auf den 1. April 1952 75 % ihrer Einfuhren aus dem EPU-Raum zu liberalisieren. Auf der neuen deutschen Freiliste befindet sich eine große Anzahl chemischer Erzeugnisse, die im Export von der Schweiz nach Westdeutschland eine wichtige Rolle spielen.

Eine weitere Erleichterung wird im Warenverkehr mit der Bundesrepublik auch dadurch eintreten, daß der schweizerisch-deutsche Zollvertrag nun in Kraft gesetzt werden konnte. In diesem Vertrag sind bei zahlreichen Positionen die zum Teil außerordentlich hohen Ansätze des neuen deutschen Zolltarifes, der bekanntlich seit dem 1. Oktober 1951 Geltung hat, nicht unwesentlich herabgesetzt worden. Da das Abkommen wohl auf Jahre hinaus einen maßgebenden Einfluß auf die Entwicklung der schweizerischen Exporte nach Westdeutschland ausüben wird, ist eine nähere Erörterung am Platze.

Grundsätzlich ist zu sagen, daß durch die Vereinbarung in erster Linie die Ausfuhr von Halbfabrikaten und Hilfsprodukten begünstigt wird. Für Fertigfabrikate, d. h. für Waren, die in Deutschland nicht mehr weiterverarbeitet werden müssen oder die nicht zur Bearbeitung anderer Produkte dienen, konnten während der Zollverhandlungen vom vergangenen Herbst nur in sehr beschränktem Umfange Konzessionen erreicht werden. Ein weiteres Charakteristikum des Vertrages ist – gerade auch auf dem Gebiet der Chemie – darin zu erblicken, daß zahlreiche sogenannte «ex-»-Positionen geschaffen werden mußten. Es wurden nämlich vielfach nicht für eine ganze Position, sondern nur für bestimmte darunter fallende Produkte, an deren Ausfuhr die schweizerische chemische Industrie besonders interessiert ist, ermäßigte Ansätze festgesetzt. Das eigentliche Merkmal des Abschnittes Chemie des Zollvertrages ist aber in den *Zollkontingenten* zu erblicken. Solche Kontingente wurden vereinbart für Farbstoffe, Textilhilfsmittel, einen Teil der Arzneiwaren und für gewisse Kunststoffe. Im Rahmen der Zollkontingente, die auf Basis der Exporte des Jahres 1950 errechnet worden sind, ist die Einfuhr in Westdeutschland zu einem ermäßigten Zollsatz oder zollfrei möglich. Nach Erschöpfung dieser Kontingente, die quartalsweise freigegeben werden, hat die Verzollung nach dem ordentlichen Ansatz des deutschen Tarifes zu erfolgen. Zu dem System der Zollkontingente mußte gegriffen werden, weil Deutschland nicht bereit war, bei den in Frage stehenden Positionen generell einen niedrigeren Ansatz als im Tarif vorgesehen, zu bewilligen und weil wegen der Vielfalt der Produkte *ex*-Positionen nicht in Frage kamen.

In den letzten Jahren haben eine ganze Anzahl unserer wichtigsten Absatzländer neue Zolltarife mit zum Teil prohibitiven Ansätzen in Kraft gesetzt. In bilateralen Verträgen, im Jahre 1950 mit Italien und nun mit der Bundesrepublik Deutschland, ist es gelungen, wenigstens zwei der unser Land umgebenden Zollmauern etwas abzubauen. Es wird eine der wichtigsten Aufgaben unserer Handelspolitik sein müssen, auch noch mit weiteren Ländern solche Zollabkommen abzuschließen oder bereits bestehende, aber veraltete Zollverträge den neuen Verhältnissen anzupassen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

## Nouveaux brevets suisses  Neue Schweizer Patente  Nuovi brevetti svizzeri

### Matières plastiques

*A. Fabrication*

*Lewis Berger & Sons Limited, Leslie Ernest Wakeford et Frank Armitage, Londres (Grande-Bretagne):*

**274528** (P 44, 45). **Préparation de polystyrènes à poids moléculaire relativement faible.** On effectue la polymérisation de styrène monomère, sous l'action de la chaleur, dans un solvant comprenant un terpène monocyclique ou dicyclique.

*Lewis Berger & Sons Limited, Londres (Grande-Bretagne):*

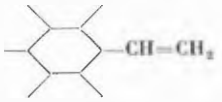
**277312** (P 44, 45). **Préparation d'interpolymères du styrène et d'esters mixtes de polyalcool.** Polymérisation d'abord de l'ester mixte de polyalcool, puis du produit obtenu avec le styrène en présence d'un solvant comprenant un terpène monocyclique. Vernis, peintures.

**277313** (P 43, 44). **Préparation d'interpolymères du styrène et d'esters mixtes de polyalcool.** Polymérisation d'abord de l'ester mixte, puis du produit obtenu avec le styrène, celui-ci étant ajouté par lots séparé au cours de l'interpolymérisation. Vernis, peintures.

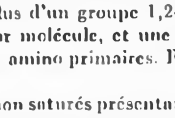
**277314** (P 46, 47). Composition utilisable comme produit de revêtement. Elle renferme une résine thermostable soluble dans les hydrocarbures résultant de la condensation de la formaldéhyde avec un composé azoté, et un interpolymère d'un hydrocarbure vinylique aromatique avec un ester mixte d'un alcool polyvalent.

**277662** (P 45). Fabrication d'une nouvelle composition résineuse. On soumet un mélange de styrène et de colophane à une interpolymérisation par chauffage. Compositions de revêtement.

**277663** (P 47). **Fabrication d'interpolymères utilisables pour la formation de compositions de revêtement.** Par polymérisation de mélanges contenant un hydrocarbure avec le reste



et un ester mixte d'alcool polyvalent, à une température allant jusqu'à 250°C et sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

**278597** (P 46, 47). **Fabrication de copolymères utilisables pour la formation de pellicules, revêtements . . .** Par copolymérisation d'un hydrocarbure renfermant le reste  avec un mélange d'une huile siccative avec une résine phénol-formol, en présence d'un terpène cyclique présentant une double liaison en position 1,2 du noyau.

*N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye (Pays-Bas):*

**274530** (P 48). Mélange transformable en produit résineux. Il contient une substance possédant plus d'un groupe 1,2-époxy et en outre au moins une liaison éther par molécule, et une diamine aliphatique saturée avec deux groupes amino primaires. Revêtements, adhésifs.

**275445** (P 48). Mélanges d'esters non saturés présentant une bonne adhésivité sur les métaux (magnésium à zinc dans la série électrochimique). Il contient un ester d'acide polycarboxylique d'un monoalcool de la série des oléfines, et 0,1 à 10 % d'un dinoide oléfinique (ou son anhydride).

*Imperial Chemical Industries Limited, Londres (Grande-Bretagne):*

**274531** (49). Matériel contenant au moins une substance organique thermoplastique. Il renferme, outre un plastifiant, un ester dérivant d'un alcool nonylique et d'un acide organique monobasique. Objets moulés, revêtements, etc.

**277666** (P 48). Préparation d'un nouveau matériel résineux. On condense du dichlorure phénoxy-phosphorylique et de l'hydroquinone. Revêtements, ciments, objets.

**278296** (49). Mélange contenant une matière organique thermoplastique, pour la fabrication d'objets présentant de bonnes propriétés mécaniques et une haute résistivité électrique. Il renferme deux plastifiants au moins: un ester dérivant d'un alcool nonylique et d'un monoacide organique, et un ester dérivant d'un alcool nonylique et d'un polyacide organique.

**278297** (49). Mélange contenant une matière organique thermoplastique, pour la fabrication d'objets présentant de bonnes propriétés mécaniques. Il renferme comme plastifiant un tri-nonyl-ophosphate.

**278600** (49). Matériel contenant une matière thermoplastique organique, pour la fabrication d'objets présentant de bonnes propriétés mécaniques et une résistivité électrique élevée. Il renferme, comme plastifiant, un ester dérivant d'un 3,5,5-triméthyl-1-hexanol et d'un acide organique polybasique.

*American Cyanamid Company, New York (USA):*

**275444** (P 46). Préparation de méthylol-mélamines solubles dans l'eau (contenant de 2,5 à 5 mol. de formaldéhyde par mol. de mélamine). On élimine de la solution de méthylol-mélamine, par distillation sous vide (65°C au plus), une proportion d'eau telle que le produit n'en contienne plus que 10–25 %, et on fait agir le méthanol sur ce produit déshydraté. Traitement des textiles, du papier, fluidifiant.

**276722** (P 46). Composition pour moulage et laminage. Elle comprend un aminoplaste thermodurcissable, plastifié avec un acétal polyvinylique et avec un plastifiant secondaire compatible avec l'aminoplaste et l'acétal.

**277028** (P 47). Préparation d'un matériel résineux, pour le moulage d'objets résistant à l'eau et à la chaleur. On mélange une résine mélamine-formaldéhyde et un agent durcissant, traite le mélange entre des cylindres chauffés, moud et granule.

*Dr. Michael Erlenbach und Dr. Adolf Sieglitz, Frankfurt a. M.-Höchst (Deutschland):*

**275447** (P 48). Préparation d'un produit de polymérisation azoté. On polymérise l'ester 1,3-butylèneglycolique de l'acide bis-beta-éthylèneiminobutyrique, en présence d'un ester neutre sulfurique ou sulfonique. Utilisable comme auxiliaire dans l'industrie textile, comme adhésif, produit d'imprégnation, protection des surfaces.

**277667** (P 48). Polymérisation de composés non saturés. On effectue la polymérisation en présence d'un stabilisateur, soluble dans le monomère et dans des solvants organiques. Obtention de polymérisats incolores.

*Emil Bene, Londres (Grande-Bretagne):*

**275807** (P 47). Préparation d'une poudre à mouler. On mélange de l'eau, un hydroxyde alcalin, de la formaldéhyde et au moins un hydrocarbure avec des particules cellulosiques et sèche le mélange à une température ne dépassant pas 100°C.

*Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris (France):*

**275808** (P 47). Préparation d'un polymère non saturé, soluble dans des solvants organiques. On soumet de l'oxyde de vinyle et d'allyle à un catalyseur (température inférieure à 40°) et arrête la polymérisation avant l'apparition de polymère insoluble dans le benzène. Fabrication de vernis, peintures, films, masses plastiques; vulcanisable.

*Monsanto Chemical Company, St. Louis (USA):*

**276150** (P 46). Préparation d'une résine de revêtement. On fait réagir de la mélamine, formaldéhyde et un mélange de p- et o-toluènesulfonamides, et le produit obtenu avec du butanol en conditions acides. Utilisable pour l'obtention de résines dures, pour le traitement de textiles, etc.

*Polyplast Gesellschaft für Kautschukchemie m.b.H., Hannover (Deutschland):*

**276151** (48). **Amélioration des propriétés de caoutchoucs.** On adjoint à un caoutchouc un produit de polymérisation obtenu à partir d'un dérivé du butadiène qui présente en position 1 un groupe cyano et un groupe carboxyle estérifié.

*Rubber-Stichting, Delft (Pays-Bas):*

**277315** (P 47). **Préparation de caoutchouc halogéné.** On fait réagir un halogène sur une dispersion d'un caoutchouc ne coagulant pas par l'addition d'un acide et d'une normalité en acide d'au moins 1.

**277664** (P 47). Préparation de caoutchoucs cyclisés. On fait réagir un agent de cyclisation sur une dispersion d'un caoutchouc ne coagulant pas par addition d'un acide.

*Société Organico, Paris (France):*

**277316** (P 47). Fabrication de polyamides. On utilise comme catalyseur de condensation des dérivés du phosphore engendrant de l'hydrogène phosphoré aux températures de condensation. On accélère ainsi considérablement la réaction.

*Allan Kemp, Harlow, et Underfelts, Limited, Rishton, Nr. Blackburn (Grande-Bretagne):*

**277317** (P 47). Fabrication d'un cuir factice. On prépare une sus-

pension électroneutre de particules de caoutchouc par addition à un latex d'une dispersion de caoutchouc positive, et on mélange la suspension résultante avec une suspension de fibres minérales.

*Union Chimique Belge, Société Anonyme, Bruxelles (Belgique):*

**277665** (49). Préparation d'une résine organo-silicique. On chauffe à reflux, en présence d'humidité, de l'orthosilicate de p-tolyle et on soumet le produit résultant à une distillation. Cette résine fournit des revêtement durs par chauffage (isolation électrique).

*Erich Colnhoff, Saint-Marcellin (Isère, France):*

**277991** (P 41). Préparation d'une solution colloïdale de produits de condensation d'un composé phénolique et d'un aldéhyde. On ajoute à la solution aqueuse des produits de condensation (première forme), un stabilisiant qui empêche la transformation en la seconde forme. Solutions utilisables à des fins d'imprégnation (de charges p. ex.) ou pour la formation de films collants.

*E.I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (USA):*

**278595** (P 44). Composition contenant un polyacrylonitrile à 85 % d'acrylonitrile. Elle renferme, comme solvant ou plastifiant, un composé présentant dans sa molécule plusieurs groupes renfermant de l'azote lié à un carbone, dont l'un au moins est le groupe =CH—S—CN. Utilisable pour la fabrication de fibres, fils, pellicules, comme colle, vernies, etc.

**278596** (P 46). Préparation de polymères. On polymérise des composés éthyléniques en présence d'un composé azoïque dans lequel le groupe azo est lié à deux carbones aliphatiques. Permet la préparation de polymères d'une grande variété de teintes.

*Hornflowa Limited, Maryport (Grande-Bretagne):*

**278599** (P 47). Préparation d'une poudre de moulage. On mélange avec une résine aminoplaste un composé cellulosique préparé par un procédé comprenant la régénération de la cellulose. La poudre obtenue donne des moulages transparents ou translucides.

*Inventa AG. für Forschung und Patentverwertung, Lucerne (Suisse):*

**278949** (49). Préparation de polymères colorés. On incorpore l'agent colorant au monomère et polymérise. Economie de colorant et obtention de produits se filant très bien.

### *B. Utilisation et traitement des matières plastiques; produits auxiliaires*

*Imperial Chemical Industries Limited, Londres (Grande-Bretagne):*

**274246** (P 41). Fabrication d'objets à partir de protéines. Une solution aqueuse de protéines est introduite dans un bain coagulant, l'objet formé est durci avec de la formaldéhyde, séché à l'air chaud et réhumidifié. Obtention notamment de fibres avec des caractéristiques uniformes.

*Naamlooze Vennootschap W.A. Scholtens Chemische Fabrieken, Groningue (Pays-Bas):*

**275806** (P 46). Préparation d'objets par pression d'une masse contenant un produit obtenu par traitement d'amidon dans des conditions déterminées puis réaction avec de la formaldéhyde et une autre substance.

*The Minister of Supply, Londres (Grande-Bretagne):*

**277318** (P 48). Fabrication d'objets renforcés en résines synthétiques. On imprègne un élément de renfort avec du m-oxyphénol et un autre élément avec une aldéhyde, on place en contact immédiat deux éléments de type différent et on durcit la résine qui s'est formée dans chaque élément. Fabrication d'ailes d'avions par exemple.

*Ernst Rohrer, Buchs-Altendorf (St.Gallen), und Jacob Egli, Zürich (Schweiz):*

**277319** (49). Fabrication d'objets, notamment de plaques. On traite un matériel cellulosique moulu avec un alcali de façon à obtenir un produit à peu près neutre, que l'on mélange avec une résine et presse à température élevée.

*Dr. Ing. Alfred Nowak, Steeg am Hallstättersee (Österreich):*

**277320** (P 48). Fabrication d'objets, notamment de plaques, à l'aide de bois et sans adjonction d'un liant. Le bois est traité sous pression par une solution alcaline, pour obtenir un produit d'un *p*H de 5,5 à 7, défibré, déshydraté et pressé à température élevée.

**277993** (P 48). Fabrication d'objets à partir d'un matériel contenant de la lignocellulose. On dégrade la lignine en deux phases au moins (imprégnation avec une solution alcaline, puis dépolymérisation), défibre le matériel, le déshydrate et le presse.

*N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye (Pays-Bas):*

**277994** (P 48). Stabilisation de substances macromoléculaires halogénées (résines chlorovinyliques notamment), à l'aide d'une substance alcaline et d'une aryl-urée. On utilise un composé uréique possédant un groupe phényle substitué dans le noyau par un groupe polaire.

**278598** (P 47). Procédé pour séparer, dans le produit de polymérisation incomplète d'un ester organique contenant deux groupes insaturés dans sa molécule, le polymère du monomère. On disperse ce produit dans un mélange de deux liquides, de façon qu'il se forme deux phases liquides dont l'une est plus riche que l'autre en polymère. Application principale: traitement du produit de polymérisation du phtalate diallylique.

*English Clays Lovering Pochin & Co. Ltd., St. Austell (Grande Bretagne):*

**278948** (P 47). Procédé pour améliorer l'aptitude d'une argile à servir de charge dans le caoutchouc. On traite l'argile avec une matière organique basique qui, par réaction avec les particules acides de l'argile, forme sur celles-ci une couche très adhérente.

*Linoleum Aktiengesellschaft Giubiasco, Giubiasco (Suisse):*

**275446** (49). Préparation d'un plastifiant pour masses plastiques, notamment pour masses à base de nitrocellulose. On dissout à chaud de l'acide crotonique dans une huile à doubles liaisons.

### Composés organosiliciques

*Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Allemagne):*

**275795** (49). Préparation d'organo-halogénosilanes, par réaction d'halogénures d'alcoyle ou d'aryle avec du silicium préalablement chauffé et en présence d'un catalyseur préalablement chauffé. Le traitement thermique préalable du silicium et du catalyseur et la réaction s'effectuent en l'absence même de traces d'oxygène.

*Corning Glass Works, Corning (USA):*

**276406** (P 43). Polymérisation d'octaméthylcyclotétrasiloxane. On opère en présence d'un agent alcalin, à une température évitant une élimination poussée de radicaux méthyle, pour obtenir un siloxane linéaire. Fabrication de matière électriquement isolantes supportant des températures élevées.

*Union Chimique Belge, Société Anonyme, Bruxelles (Belgique):*

**276407** (P 46, 47). Préparation continue de composés organosiliciques par réaction d'un halogénure organométallique avec un composé de silicium. On fait passer ce composé et un halogénure métallique à travers une zone contenant un métal capable de se combiner avec ledit halogénure.

*Dow Corning Corporation, Midland (USA):*

**278284** (P 47). Préparation de trichlorure de phényl-silicium. On fait réagir du benzène et du trichlorosilane à une température et sous une pression supérieures à la température et à la pression critiques du benzène.

*International General Electric Company, Inc., New York (USA):*

**277020** (P 39, 40). Préparation d'un mélange de méthylphénylpolysiloxanes. On hydrolyse un méthylphényldihalogénosilane et on déshydrate le produit hydrolysé. Mélange à des matières plastiques, plastification, imprégnation, revêtement.

**278283** (P 47). Préparation de dialcoyldihalogénosilanes, par action d'halogénures d'alcoyle sur du silicium chauffé. On effectue la réaction en présence d'une «poudre au cuivre» finement divisée. Produits intermédiaires pour la fabrication de résines de siloxanes.

*Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris (France):*

**279282** (P 47). Préparation d'huiles organosiliciques non volatiles, par hydrolyse de diméthylhalogénosilanes au moyen d'acide sulfurique. On utilise de l'acide sulfurique de concentration comprise entre 50 et 85 %.

*The Linde Air Products Company, New York (USA):*

**279280** (P 46). Préparation de vinyltrichlorosilane. On fait réagir de l'acétylène avec du trichlorosilane.

### Acides minéraux

*Dr. Richard Klar, Frankfurt a. M. (Deutschland):*

**275425** (P 49). Fabrication d'acide nitrique concentré. Une solution aqueuse d'acide nitrique est concentrée de façon continue par fractionnement en présence d'un nitrate d'un cation bivalent (Ca, Mg . . .).

**277650** (P 47). Fabrication d'acide nitrique. L'absorption des oxydes d'azote s'effectue en au moins deux stades, le monoxyde d'azote non absorbé dans chaque stade étant transformé en dioxyde et utilisé dans le stade suivant.

*Dr. ing. Pietro Guareschi, Gênes (Italie):*

**279281** (P 46). Fabrication d'acide sulfurique. Les gaz sulfureux sont envoyés à une chambre dénitrante et de là à différentes chambres de réaction par des conduits en série-parallèle, toutes les chambres de réaction étant arrosées par de l'acide sulfurique fortement nitrosé. Augmentation du taux de production de l'acide sulfurique.

M. Marmier

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

CHIMIA

Volumen 6 Fasc. 6 1952 Pag. 129-152

# 35e Anniversaire de la Société de Chimie Industrielle

Par M. JEAN GÉRARD

Fondateur et Vice-Président Délégué de la Société de Chimie Industrielle

C'est en 1917 que d'ardents pionniers, venus des divers horizons du monde chimique, constituèrent cette Association qui devint, rapidement, l'un des plus importants groupements techniques du monde.

La Société de Chimie Industrielle a été le point de départ d'une série de réalisations capitales qui ont influé, pendant ces trente-cinq dernières années, sur le développement des multiples branches de l'industrie dont la chimie anime la production.

On lui doit la création de: la Fédération Nationale des Associations de Chimie (1919), l'Union Internationale de Chimie (1919), l'Office International de Chimie (1919), l'Union Française des Organismes de Documentation (1931), le Centre de Perfectionnement Technique (1934), le Centre de la Lutte contre la Corrosion (1939), le Centre d'Enseignement Ouvrier (1938), la Société de Productions Documentaires (1943) et enfin l'édification de la Maison de la Chimie (1934), ainsi que la constitution de la Société des Amis de la Maison de la Chimie (1936).

Par des manifestations opportunes, la Société de Chimie Industrielle établit des liens féconds entre les scientifiques, les techniciens et les industriels.

Les Congrès internationaux et annuels de Chimie Industrielle qu'elle réunit, et dont la XXIVe Session vient de se dérouler avec le plus grand succès à Paris, en Novembre, permettent aux élites de la chimie de faire, chaque année, le point des connaissances acquises dans les multiples domaines de la technique.

Les manifestations spécialisées qu'elle organise, telles les Journées des Matières Plastiques (janvier 1949) et les Journées Internationales de l'Analyse et des Essais (novembre 1950), sont de plus en plus suivies.

Les Expositions générales ou spécialisées, tenues sous ses auspices, comme le 1er Salon de la Chimie et la VIIe Exposition de Matériel de Laboratoire et d'Appareils de Contrôle Industriel, favorisent les échanges.

Ses Déjeuners-Débats mensuels, où sont discutés des sujets d'actualité, provoquent des échanges de vues entre les différents éléments qui participent à l'accroissement et à l'amélioration de la production.

Cette coordination s'imposait. Il est réconfortant de constater que notre Société a toujours été à l'avant-garde des relations internationales.

S'éloignant des aspirations purement académiques de beaucoup de Sociétés savantes qui l'avaient précédée, et qui bornaient leurs activités à des séances n'intéressant qu'un public limité, la Société de Chimie Industrielle a tenu à être utile, non seulement à une élite facile à dénombrer, mais à la masse des scientifiques, des techniciens et des industriels.

Sur le plan de la Documentation, son action a été constante et efficace.

La Société de Chimie Industrielle, qui est propriétaire de près de 70 % des documents de la Bibliothèque de la Maison de la Chimie, poursuit un vaste effort pour accroître les collections de périodiques et les dépôts d'ouvrages à ce fonds collectif, qui compte parmi les plus riches d'Europe. Elle y a déposé, en 1951, 1258 collections de périodiques, et 545 ouvrages, représentant une valeur de plusieurs millions de francs.

Les Services techniques de la Société de Chimie Industrielle, qui forment le Centre de Documentation Chimique, ont été créés, dès 1918, pour décharger l'industrie d'une besogne qui la détournait de travaux qu'elle peut aujourd'hui rendre plus efficients. – Doté d'un appareillage très moderne, le Centre est susceptible de fournir, sur demande, des photocopies ainsi que des microfilms, d'effectuer des traductions et des recherches bibliographiques.

Enregistrer, rassembler les nouvelles connaissances n'est pas suffisant; il est nécessaire de les mettre rapidement à la portée des intéressés.

C'est dans cet esprit que fut créée «Chimie et Industrie» qui est actuellement le seul organe de documentation analytique, en langue française, concernant la Chimie Appliquée.

La Société de Productions Documentaires, qui l'édite, publie plusieurs revues techniques ou professionnelles: «Chimie Analytique», «Peintures · Pigments · Vernis», «Produits Pharmaceutiques», «Industrie de la Parfumerie», «Travaux de Peinture».

Coordonner, documenter, diffuser, sont des tâches incomplètes. Il faut aussi parfaire les connaissances, en technologie générale ou spécialisée, des cadres supérieurs de l'industrie.

La Société de Chimie Industrielle fait, à cette intention, présenter chaque mois, devant ses membres, d'importants exposés par d'éminents spécialistes des divers pays.

Le Centre de Perfectionnement Technique, qu'elle a fondé, donne des Cycles de Cours-Conférences accessibles librement à tous les intéressés.

En 1951, 120 Conférences furent organisées par ses soins.

Mais s'il est nécessaire de perfectionner les cadres

supérieurs, il est non moins indispensable de former le personnel de maîtrise, et les ouvriers qualifiés. Le Centre Technique d'Enseignement Ouvrier, constitué également par la Société de Chimie Industrielle, assure cette mission. – L'enseignement y est gratuit.

Tous ces organismes ont leur siège à la Maison de la Chimie, fondation immobilière à caractère international, créée avec le concours de 66 pays, sur l'initiative de la Société de Chimie Industrielle.

De telles réalisations n'ont pu être effectuées que grâce à l'autorité et au dévouement des Présidents qui se sont succédé depuis sa création, parmi lesquels on relève de grands noms de l'industrie: PAUL KESTNER, LUCIEN DIOR, DONAT AGACHE, HENRI GALL, LOUIS VANDERHEYDEN A HAUZEUR, Sir ROBERT MOND, G. J. PAINVIN et ROBERT BIENAIMÉ.

Pierre initiale de la plupart des organismes nationaux ou internationaux qui ont leur siège à Paris, 28, rue Saint Dominique, la Société de Chimie Industrielle, fidèle à sa devise, ne cesse de militer et de servir.

# Sur le rôle du chimiste dans l'évolution des industries des matières premières odorantes*

Par YVES-RENÉ NAVES

docteur ès sciences, collaborateur scientifique de L. Givaudan et Cie. S.A. à Vernier-Genève

L'industrie des matières premières odorantes était, il y a quelques années, encore partagée en deux groupes en apparence rivaux, que leurs progrès ont rapprochés et tendent à confondre. Il s'agit, d'une part de la production des matières premières élaborées à partir de végétaux ou de drogues animales et dont les plus importantes sont les huiles essentielles et les parfums naturels, d'autre part de la fabrication des parfums synthétiques.

Dans la première, le chimiste a dû entrer subrepticement, s'initier à des techniques artisanales séculaires, sinon millénaires, en surmonter patiemment les routines; dans la seconde, il a dû créer par la synthèse, affiner et purifier des produits susceptibles de retenir l'intérêt du parfumeur. Enfin, dépassant ce rôle de producteur des matières premières odorantes, le chimiste a dû se faire l'auxiliaire du parfumeur en l'assistant dans la résolution de difficultés techniques accrues par la mise en œuvre de produits nouveaux et de forme d'application du parfum inédites, en raison aussi de l'approche de clientèles nouvelles riches d'exigences et de caprices sans précédent.

Il est dans mon propos de vous parler plus de notre profession prise dans le cadre de cette évolution que de problèmes purement techniques qui ont été traités en décembre 1950 devant la Société Chimique de France et dont vous trouverez l'exposé dans son Bulletin. Je désire vous exposer les raisons d'un malaise à la fois structural et conjoncturel, afin que ceux d'entre vous dont l'activité s'exerce dans d'autres domaines puissent apprécier convenablement les difficultés et les mérites de la tâche à laquelle se dévouent leurs collègues, et que ceux qui auraient la vocation de rejoindre ceux-ci le fassent en meilleure connaissance de cause.

* Conférence faite à Fribourg, le 23 février 1952, à l'occasion de l'Assemblée générale annuelle de l'Association professionnelle des Chimistes Suisses.

Examinons d'abord, si vous le voulez bien, par quelles voies les industries des matières odorantes naturelles ou synthétiques ont atteint leur statut actuel et par quoi elles peuvent s'opposer ou se confondre dans leurs productions et dans leurs débouchés. Je dirai ensuite quelle est la place que tient le chimiste et quelle est celle qu'il peut à bon droit ambitionner dans leur conduite et dans le profit de leurs activités.

*Des origines de l'artisanat qui devait engendrer l'industrie des matières premières odorantes naturelles . . .*

Il est certain que les pratiques archaïques de la production des matières premières odorantes ont grandement évolué dans le cadre de l'art pharmaceutique. Celui-ci fut en effet le mainteneur, le classificateur – nous dirions aujourd'hui: le normalisateur – des techniques de la production des drogues et de leur analyse immédiate par voie physique. Ces techniques englobent toutes les pratiques anciennes de l'artisanat des matières premières odorantes parce que beaucoup de ces dernières ont été, avant tout, des remèdes, un certain nombre le demeurant d'ailleurs. L'expression, la macération, la digestion, l'infusion, la décantation, la filtration, la pyrogénation, la sublimation et la distillation furent les objets de l'enseignement et les ressources de l'art pharmaceutique. La part qu'ont prise les Ecoles de Salerne, de Cordoue, de Montpellier, de Bâle, de Strasbourg, ainsi que les apothicaireries des monastères et des hospices à l'élaboration et à la description des drogues et des matières odorantes, éminente durant le Moyen Age et la Renaissance, a souvent et justement été dite. En fait donc, et maintenant encore, les pharmaciens ont beaucoup contribué et contribuent aux progrès de la connaissance et de l'élaboration des matières odorantes.

Mais déjà au XIII$^{e}$ siècle, les hommes réapprenaient certains agréments et raffinements de l'existence que les invasions barbares avaient ensevelis sous les ruines des

civilisations antiques ou qu'avait condamnés l'ascétisme religieux de dures époques; ils rencontraient ceux qu'avaient conservés ou développés Byzance et les peuples divers atteints au cours des Croisades. Des corporations de gantiers, de savonniers apparaissaient et élaboraient des produits odorants nouveaux. Les voyages des grandes découvertes provoquaient l'apport sur les marchés de l'Occident européen de nombreuses drogues nouvelles, brutes ou à demi élaborées, qu'allai multiplier la pénétration des nouveaux mondes par les hommes de science et par les techniques de cet Occident. A l'or, à l'argent, aux pierres précieuses qui paraient les Cours allaient s'ajouter, surtout dès le XVI$^{e}$ siècle, maints parfums, issus des boutique des gantiers et des savonniers de Grasse, de Montpellier, de Florence ou de Venise ou qu'apportaient les vaisseaux du Portugal et aussi, plus tard, ceux d'Angleterre, de France, de Hollande et d'Espagne.

Deux événements allaient, au début du XIX$^{e}$ siècle, modifier et précipiter l'évolution de cet artisanat, en faire une industrie: il s'agit de la production, enfin réalisée, de l'alcool à haut titre, et de l'introduction dans les arts et manufactures de l'usage de la vapeur d'eau sous pression. Avec l'alcool à haut titre apparurent les lavages alcooliques de pommades parfumées, les teintures, les infusions et les extraits riches en parfum. C'est pourquoi la parfumerie de l'époque napoléonienne brille dans l'histoire d'un très vif éclat; des entreprises miartisanales, mi-industrielles sont nées alors et comptent encore aujourd'hui parmi nos plus importantes.

Durant les trois quart de ce siècle, le progrès s'est accompli par l'adaptation des «hommes de métier» à l'usage de techniques manufacturières nouvelles, par des appels adressés à des constructeurs d'appareils, chaudronniers ou mécaniciens. Cependant, des hommes de science se penchaient sur l'étude des matières odorantes – soit parce qu'elles sont des remèdes, soit parce qu'elles sont rares et donc coûteuses, soit par la simple curiosité du savant. Ils en faisaient l'analyse physique et aussi chimique.

Or, la connaissance des caractères physiques, chimiques, olfactifs des substances odorantes, le perfectionnement des méthodes élaborées pour les mesurer ou les apprécier, ont permis l'analyse statistique des mélanges de substances odorantes. Cette aualyse a été mise au service de l'industrie et du commerce des matières odorantes au cours des dernières années du XIX$^{e}$ siècle, principalement à Grasse et en Allemagne; elle a été mentionnée par les pharmacopées ainsi que dans les prescriptions qui régissent la répression administrative et pénale des fraudes.

Dès cet instant, timidement, modestement, parfois même précipitamment, les autres entreprises de l'artisanat et de l'industrie des matières odorantes naturelles firent appel à la collaboration du chimiste, sinon du pharmacien local. Ce sera un analyste à qui l'on demandera tout d'abord de préserver l'entreprise des reproches basés sur l'analyse de ses produits, plus tard de garantir l'approvisionnement. Ce n'est que bien après, ayant vaincu la résistance des tâcherons, des façonniers de la vieille école, que le chimiste contrôlera systématiquement les matières premières semi-ouvrées et qu'il interviendra dans la fabrication, d'abord en analyste, puis en essayiste, enfin en producteur.

Quant au parfumeur, et d'une façon presque générale, les balbutiements et les maladresses initiales de l'analyse, la sotte vanité d'analystes de la vieille école, sa propre suffisance, le retiendront longtemps de faire appel au chimiste. Quelques entreprises franchiront rapidement des étapes qui seront pour d'autres plutôt lentes, et pour certaines d'une lenteur mortelle.

En 1835, un modeste pharmacien de Constantine, ROBIQUET, frappé par l'impossibilité d'obtenir le parfum de diverses fleurs par distillation d'une huile essentielle, inventa le procédé d'extraction par les solvants volatils. Toutefois, le succès industriel de cette entreprise ne vint qu'avec la disposition de benzène pur et de benzines légères du pétroles: il a été le fruit des efforts de NAUDIN, de MASSIGNON, de LOUIS ROURE, de LÉON CHIRIS, de CHARLES GARNIER, aux approches du présent siècle. A cette époque, les ateliers grassois sont devenus des usines où règnent l'emploi de la vapeur surchauffée, la concentration sous pression réduite, la presse hydraulique, la machine frigorifique, mais si l'ingénieur est nécessaire à cette industrie, le chimiste n'y a qu'occasionnellement droit de cité. Il y pénétrera, il s'y trouvera d'abord, aux côtés de son frère l'analyste, comme ingénieur-chimiste.

### *Heurs et malheurs des premiers chimistes victimes de la production des matières odorantes naturelles*

Au cours des premières décades du XIX$^{e}$ siècle, les hommes de science ont créé la chimie organique; ils ont constaté que l'odeur est un des attributs de certains individus chimiques; l'on sait désormais qu'en première approximation, l'odeur de toute drogue, de toute matière odorante résulte de la présence de certaines substances et donc que la qualification de l'odeur peut être faite par l'analyse chimique. Les chimistes identifient un nombre sans cesse plus élevé de substances odorantes; ils déterminent la structure moléculaire de la plupart d'entre elles; ils en apprennent les parentés et peuvent ainsi les classifier. Ces progrès permettent de concevoir la genèse des substances odorantes dans les végétaux et d'asseoir sur des bases raisonnées le perfectionnement de la culture, de la récolte et du traitement des végétaux.

C'est le mérite éminent de CHARABOT, de HÉBERT, de LALOUE entre autres, d'avoir pressenti et éprouvé le rôle que peut jouer le chimiste dans la recherche des meilleures conditions de culture, de récolte et de traitement des plantes à parfum. Certes, la plupart des conclusions qu'ils ont tirées de leurs travaux étaient bien osées, insuffisamment fondées, et la plupart d'entre elles n'ont pas supporté l'épreuve du temps. Mais ils ont été

des novateurs et l'intervention du chimiste dans des activités du même ordre a été dès eux acceptée, parfois sollicitée.

Combien vaste est le champ où peut, où devrait s'exercer l'activité du chimiste dans la production des matières odorantes d'origine végétale: étude des sources en fonction des repères d'ordre botanique, géographiques et des processus physiologiques, étude des répercussions chimiques des conditions de la végétation, de la culture, de la récolte, adaptation des divers facteurs conditionnant l'extraction des produits odorants et la production des produits semi-ouvrés (huiles essentielles ou parfums naturels), affinage de ceux-ci, stabilisation ou maturation des produits emmagasinnés; détection et qualification des malfaçons et des fraudes, etc., toutes choses qui impliquent, on le voit, une collaboration éclairée et suivie avec le botaniste, le physiologiste, l'agronome, l'ingénieur, le parfumeur, l'économiste, le législateur, le commerçant, le consommateur. Si l'on considère que les matières premières de son industrie proviennent de contrées fort diverses où leur production est localisée, on voit de quelles expériences nombreuses, vastes, inégales, le chimiste doit être l'intégrateur.

Or la plupart des dirigeants qui règnent sur son activité sont hypnotisés par les aspects spéculatifs immédiats des marchés des matières premières, et rares sont ceux d'entre eux qni ont le loisir de connaître les problèmes techniques dont le traitement ne paie qu'à échéance plus ou moins lointaine et qui sont, de ce fait, susceptibles de plier leurs entreprises avec continuité, avec persévérance, avec profit, aux voies tracées par la chimie.

«Il est infiniment regrettable – disait il y a quinze ans Louis Roure, l'un des grands industriels grassois de la première moitié de ce siècle – d'être obligé de reconnaître l'erreur commise en négligeant d'appliquer avec force la discipline chimique au travail des fleurs.» On pourrait très longuement épiloguer là-dessus . . .

*Cependant apparaît l'industrie des parfums synthétiques . . .*

Alors que les modernes tenants d'une industrie venant de succéder à un artisanat millénaire ignoraient ou négligeaient les resources offertes par le progrès chimique, les travaux des hommes de science permettaient, dès le milieu du XIX$^{e}$ siècle, la création synthétique de produits odorants ou aromatiques dont certains n'avaient pas été rencontrés dans les produits végétaux. On reconnut que des transformations chimiques simples (estérifications, saponifications, oxydations, réductions, etc.) de ces produits ainsi que de constituants non odorants de végétanx, font apparaître d'autres substances odorantes dont certaines accompagnent leur matière première dans la plante ou dans les produits qui en sont extraits: ainsi naissait l'industrie des parfums synthétiqnes et des parfums artificiels.

En raison de l'impossibilité à la fois technique et économique d'extraire les aromes de certains fruits, on accepta volontiers d'en produire des factices à l'aide des parfums artificiels ou synthétiques et ceci dès l'apparition de ces derniers. Par contre, détenteurs de traditions fort anciennes, les parfumeurs s'opposèrent à d'analogues pratiques. A quelques exceptions près-succès éclatants; produits dont la composition demeurait inconnue du public – les parfums synthétiques ne servirent durant longtemps qu'à l'élaboration de produits honteux de leurs origines et dont beaucoup n'offraient – à tout dire – en dehors de leur véhémence, que des séductions pour le moins discutables; ils servirent en outre à la sophistication des produits naturels.

Néanmoins de vastes marchés s'ouvraient à de telles productions, notamment en savonnerie. D'autres facteurs contribuaient à effacer d'injustes préventions, notamment le succès rencontré par les colorants et par les produits pharmaceutiques de synthèse, la popularité des aromes alimentaires artificiels, notamment en confiserie, et surtout la connaissance analytique des plus nobles parfums de fleurs appelant au jour l'alcool phényléthylique, l'acétate de benzyle, l'anthranilate de méthyle, longtemps ignorés ou délaissés par le parfumeur.

Celui-ci se résolut à l'usage des parfums synthétiques. Aux parfums classiques, basés uniquement sur le parfum naturel et les huiles essentielles, s'ajoutèrent des créations aux notes nouvelles, puissantes et tenaces, et de nombreux parfums de fantaisie.

On ne saurait guère concevoir aujourd'hui de parfum qui ne soit alliance des produits naturels et de parfums synthétiques et c'est à une incessante quête de la nouveauté que se livrent les parfumeurs auprès des chercheurs des laboratoires chimiques. Au parfum, le produit naturel apporte ses tonalités classiques et sonvent harmonieuses – et l'œuvre du parfumeur est par ce fait à demi accomplie – tandis que le produit synthétique introduit sa puissance, des notes et des qualités nouvelles, son rendement économique. Sans cesse le chimiste met au jour de nouvelles substances odorantes et l'intérêt de celles-ci pourrait bien ne trouver ses réelles limites que dans l'aptitude du parfumeur à en tirer parti.

On peut à bon droit s'étonner de voir que les industries productrices des matières odorantes d'origine végétale n'ont pas développé elles mêmes des productions nouvelles, artificielles ou synthétiques, d'autant plus qu'à l'origine les problèmes d'appareillage et de réactifs n'apparaissaient qn'à l'échelle du laboratoire ou du petit atelier. Mais en fait, nous l'avons vu, ces industries ne pensaient pas «chimie». La production des parfums synthétiques est venue comme un corollaire ou un satellite des productions de matières colorantes, de produits pharmaceutiques, grâce à la disposition de chimistes, de réactifs, d'appareillages, à l'analogie des techniques opératoires fondamentales. Elle est née dans les centres ou à proximité des centres de l'industrie chimique de synthèse ou de formation des chimistes organiciens. Ce sont indiscutablement les entreprises qui se sont spécialisées dans cette production qui ont atteint le plus grand succès

car elles ont appris à travailler avec une rigueur toute particulière, le nez du parfumeur décelant des impuretés ou des malfaçons que l'analyse instrumentale la plus poussée est encore inapte à reconnaître.

### *De quelques conflits entre le parfumeur et les tenants de la pureté chimique*

Est-ce à dire que l'industrie des parfums synthétiques recherche uniformément la pureté chimique et, au delà même, la pureté olfactive? En vérité, une telle règle ne peut être appliquée à la plupart des produits élaborés à partir d'huiles essentielles ou d'autres drogues naturelles odorantes.

D'une part, la tradition maintient dans l'usage des produits fabriqués dès une époque où le chimiste était impuissant ou malhabile à réaliser techniquement et d'une manière économique, une purification poussée, d'autre part il est des cas nombreux où une telle purification dépouille de produit de substances qui proviennent, les unes du végétal, les autres de modifications subies du fait des procédés techniques, substances pour la plupart inconnues mais dont la présence contribue à la valeur olfactive.

Aussi, bien souvent, le parfumeur proscrit-il les produits purs; il veut les produits obtenus à partir de matières premières définies, portant une marque donnée, celle-ci lui garantissant l'emploi d'un mode de fabrication particulier, le respect d'un taux de purification bien caractérisé. Le profane peut pressentir, à travers ces quelques considérations, combien sont complexes les problèmes que posent au chimiste la sélection des matières premières, le choix des procédés de fabrication, l'association du contrôle physico-chimique et du contrôle olfactif.

C'est parce que leurs chimistes négligent la pureté olfactive, souvent plus difficile à atteindre que la pureté chimique traduite par les épreuves chimiques ou physiques les plus sensibles, que les industries de la synthèse organique échouent lorsqu'elles entreprennent de produire des parfums synthétiques et d'acquérir dans la parfumerie une clientèle nouvelle. Certaines techniques tendant à la pureté olfactive impliquent des sélections de matières premières et de réactifs, des choix d'appareillages et de procédés, des modes de contrôle de la fabrication à ses diverses étapes, une dextérité opératoire, des conditions de magasinnage qui sont propres à l'industrie spécialisée. De même échouent les chimistes – et les entreprises – qui prétendent légitimer dans tous les cas, la recherche de la pureté olfactive outrepassant si souvent la «pureté» chimique, en ignorant ou en méprisant les exigences du parfumeur et les mérites vrais de produits traditionnels ou concurrents.

Il est donc essentiel que le chimiste de l'industrie des parfums soit apte à agir «en souplesse» et que sa connaissance des matières premières et des produits du marché balance avec celle des besoins et des désirs du parfumeur. En tout état de cause, une bonne connaissance des deux industries des parfums synthétiques et des matières odorantes naturelles est donc la meilleure des qualifications.

### *Du secret des fabrications, des brevets d'invention et de ce qu'il en advient*

Bien plus, les deux industries sont amenées à vendre une grande partie de leur production sous la forme de bases ou d'extraits, ces mélanges permettant au consommateur de s'affranchir de l'obligation de sélectionner et d'emmagasinner une foule de produits dont beaucoup sont coûteux, altérables, difficiles à utiliser. La confection de ces bases ou extraits requiert les produits de l'une et de l'autre industrie; elle a suscité des liens commerciaux parfois étroits et elle a même conduit certaines entreprises à se lier structuralement à une entreprise de l'autre branche. Toutefois, la production économique des parfums synthétiques et celle des matières premières odorantes naturelles répondent à des conditions géographiques et de structure bien distinctes; à mon avis, la coordination, l'association prévalent sur la confusion des activités.

La vente de bases et d'extraits par les producteurs de matières premières odorantes naturelles ou synthétiques répond d'ailleurs à d'autres fins que la commodité du consommateur. Elle permet essentiellement de conserver un semblant de monopole dans l'exploitation d'une matière première naturelle inédite ou dans l'utilisation d'un nouveau parfum synthétique et nous touchons là à un aspect particulier de l'exploitation du travail créateur du chimiste, exploitation qui est liée essentiellement à trois ordres de faits qui sont: les caractères propres au commerce des matières premières odorantes, les insuffisances des législations relatives aux brevets d'invention, les difficultés de la répression des manœuvres délictueuses.

Il est généralement difficile et long d'introduire une substance nouvelle parmi les ressources usuelles du parfumeur. Le travail de création de celui-ci est le résultat de l'inspiration et de circonstances diverses souvent fortuites; il n'obéit pas aux impératifs de délais, de temps. Il faut souvent attendre des années, parfois de quinze à vingt années, avant que la consommation d'un produit nouveau engendre sa production industrielle. Durant ce laps de temps, la concurrence qui connaîtrait ce produit ne demeurerait pas inactive. Aussi le producteur est-il amené à l'utiliser lui-même dans des conditions qui en masquent l'apparition, qui en gênent l'étude, et à ne divulguer que le plus tard possible, lorsqu'il aura assuré son avance industrielle et sa position commerciale.

La prise de brevets offre souvent plus de dangers bien réels que de garanties sûres, en raison de la disparité des législations et de l'impossibilité de réaliser une protection généralisée. Une production synthétique portant sur des quantités relativement faibles peut être créée en un lieu ou l'autre du Monde, nonobstant les couvertures légales,

et commercialisée presque partout plus ou moins subrepticement. La constatation, l'interdiction et la répression des faits délictueux sont des opérations complexes, onéreuses et d'une efficacité souvent douteuse. Un remède pourrait être apporté à cette situation par la création d'un brevet international, encore faudrait-il que celui-ci couvrît le produit issu de la synthèse et également l'exploitation d'une nouvelle source définie botaniquement. C'est sur ce dernier point, que les législations sont le plus communément défaillantes et ceci est bien regrettable si l'on considère les frais et les difficultés qu'impliquent la prospection botanique, l'analyse chimique et la mise en exploitation de sources naturelles de matières odorantes nouvelles.

Aussi le secret est-il presque de règle, durant un certain temps tout au moins, au sujet des réalisations nouvelles de l'industrie des parfums, qu'il s'agisse de l'exploitation d'nne source botanique nouvelle, de la connaissance de la structure d'nne substance odorante, prélude à sa reproduction synthétique, ou de cette reproduction synthétique. Il convient aussi de noter que les travaux de recherche et de mise au point sont longs, délicats, difficiles dans de très nombreux cas, que la diversité des problèmes oblige à en traiter de nombreux concurremment et que même les plus puissantes entreprises de l'industrie des parfums ne sauraient étendre indéfiniment l'importance de leurs organes de recherches.

### *Des principales entreprises du chimiste*

Examinons maintenant les caractères particuliers de l'emploi du chimiste dans les trois genres d'activité qu'il doit exercer dans les industries des matières premières odorantes: fabrication, création de nouveaux produits (recherche chimique), étude des débouchés.

Les industries des matières premières odorantes ne comprennent que quelques puissantes entreprises qui emploient plus de la centaine d'ouvriers alors que les entreprises de moindre importance sont relativement très nombreuses. Chacune de ces entreprises produit une gamme étendue de matières premières odorantes, le nombre en pouvant atteindre quelques centaines; rares sont toutefois les produits qui font l'objet d'une fabrication continue. L'outillage de fabrication est donc caractérisé par le rassemblement de types d'appareils de diverses capacités, chacun des types convenant à une opération élémentaire. La pratique chimique se ramène en effet à quelques opérations fondamentales dont les enchaînements sont fort diversifiés.

Le chimiste ne dispose donc que rarement de moyens qui soient exactement adaptés à la fabrication poursuivie car ils résultent de compromis définis en considérant une variété de produits; il lui faut néanmoins réaliser des fabrications régulières et dont la qualité rivalise avec la meilleure production du laboratoire. Le contrôle analytique le plus strict des matières premières, des intermédiaires et des produits finis est indispensable. Ces conditions mettent le chimiste de ces industries en présence de responsabilités assez exceptionnelles, requérant de l'indépendance dans l'action et un jugement prompt dans l'initiative.

Jadis limités à la production d'extraits parfumés, de quelques préparations cosmétiques, de parfums pour savonnettes et d'aromes pour pâtisseries, liqueurs et boissons gazeuses ou sirops, les emplois des matières premières odorantes se sont grandement multipliés et diversifiés. On parfume aujourd'hui cent produits utilisés dans la vie domestique ou collective: produits d'entretien, détersifs, insecticides, des encres, des objets en caoutchouc, des matières plastiques, des tissus, des cartonnages. Le parfum est souvent appliqué en qualité de «désodorisant». Les exigences concernant le rendement économique, la stabilité sont accrues. Le plus souvent, il ne s'agit plus tant de créer une note odorante spécifique que de satisfaire à un usage dans des conditions d'application strictes.

On ne saurait sans injure et sans défier les lois d'une saine économie demander à l'artiste créateur d'extraits de haute classe, de se plier à tant de besognes, d'applications de cet ordre, non plus qu'on ne demanderait à tel peintre fameux, émule des TITIEN, des VÉRONÈSE, des VAN GOGH, de peindre des enseignes de cabaret, de teindre des tissus pour salopettes, d'introduire la couleur dans un quelconque cirage. Des réalisations de ce genre présupposent une connaissance des réactions du parfum à l'égard des composants du produit, dans les conditions de l'élaboration, du magasinnage et de l'emploi. Le chimiste est le plus qualifié pour traiter ces problèmes, soit dans son laboratoire, soit auprès de la clientèle. Au parfumeur, à l'artiste appartient de créer une note nouvelle, tandis que le chimiste, le praticien est à même d'étudier les réalisations diverses, les applications, de contrôler et de diriger les usages. Il semble qu'une vérité tellement évidente ait quelque peine à passer communément dans les faits: d'où les impasses où s'engagent nombre de maisons et les étonnantes aventures olfactives advenant au consommateur.

Je n'insisterai pas sur la recherche liée à la mise en fabrication ou au maintien en fabrication de parfums synthétiques. Elle traite des problèmes qui se présentent à la plupart des industries de synthèse organique, avec cette caractéristique qu'étant donné la multiplicité relative des petites productions tirant parti des procédés du laboratoire, le rôle du chimiste l'emporte sur celui de l'ingénieur-chimiste.

La recherche «technique» se présente différemment dans l'industrie des parfums d'origine végétale ou animale. Le genre de fabrications est caractérisé par la prédominence de procédés parachimiques (sans intervention de réactifs chimiques). Il convient de souligner aussi que nous ne possédons encore que des données fort incomplètes au sujet de la nature exacte de la plupart des constituants chimiques du végétal ou des produits élaborés, de leurs comportements au cours des traitements

ou du magasinnage, et que notre ignorance des constituants auxquels les produits fabriqués doivent leur entière valeur est tout aussi grave.

En raison de l'origine biologique des matières premières, de l'exploitation ou de la permanence de réactions physiologiques au cours de la période précédant les traitements industriels, il serait nécessaire que le chimiste soit instruit dans les sciences biologiques. Or, la formation des chimistes que s'attache l'industrie des parfums est à cet égard et fort généralement d'une regrettable insuffisance. La collaboration de biologistes ne remédie souvent qu'imparfaitement à ce défaut, car trop d'entre eux sont portés à attribuer aux substances chimiques une inertie qui n'appartient qu'aux étiquettes des flacons du laboratoire. Aussi la plupart des travailleurs sont-ils inaptes à poser les problèmes en termes suffisamment fondés, équilibrés et à résoudre économiquement ces problèmes, tout aussi inaptes à apprécier la prudente sagesse de leurs prédécesseurs, fille de l'expérience.

Je pense que l'un des motifs les plus importants du retard de l'industrie des matières odorantes naturelles à se plier aux disciplines chimiques se trouve dans les nombreux mécomptes engendrés par la présomption de chimistes mal préparés au service de cette industrie, aussi bien de jeunes chimistes que de savants.

L'ensemble de ces considérations ne peut que mieux faire ressortir aux yeux des dirigeants sagaces, le prix de la recherche fondamentale, dite «scientifique». C'est à son exercice qu'on gagne en effet la maîtrise des problèmes complexes permettant de les ramener aux contingences élémentaires de la pratique industrielle.

Cette recherche fondamentale est coûteuse, elle est longue, elle est assez souvent décevante du fait de l'extrême complexité des problèmes. Mais elle doit tendre au plus tôt vers des objets précis, l'homme de science se pénétrant des soucis du praticien et du parfumeur. Les expériences industrielles des dernières années montrent que le succès s'attache de préférence et de plus en plus aux hommes de science qui sont aussi des hommes de métier. Ces expériences montrent aussi que cette recherche ne saurait être ni improvisée, ni temporaire, elle doit être un effort constant de l'entreprise.

### *D'où viennent les nouveaux parfums synthétiques?*

Passons au problème de la recherche créatrice de parfums synthétiques nouveaux. Il se présente sous des aspects très différents suivant que la création résulte de l'étude de substances odorantes naturelles ou qu'elle surgit de rencontres de hasard.

Ces dernières se présentent au chimiste organicien dans les activités synthétiques les plus diverses mais il est rare qu'elles apportent d'emblée un corps intéressant: le plus souvent elles livrent un type dont, par des transformations chimiques et non sans un persévérant effort, le chimiste des parfums saura tirer un plus net profit. Aussi atteindrions-nous des progrès plus rapides si les chimistes organiciens étrangers à l'industrie des parfums voulaient bien, plutôt que de procéder à des appréciations personnelles de l'odeur, ou de recourir à la seule assistance du parfumeur, consulter un de leurs collègues spécialisés et bien qualifiés pour explorer les possibilités chimiques que son expérience lui suggère.

Nous sommes redevables certes à la rencontre fortuite de substances de synthèse odorantes et aux développements qui en sont résultés, d'un bon tiers de l'activité de l'industrie des parfums synthétiques mais, en dépit de l'accroissement ininterrompu des travaux de synthèse dans tous les domaines de la chimie et de l'industrie chimique organiques, c'est l'étude des produits odorants naturels qui constitue et qui paraît devoir constituer, de plus en plus, la source importante de progrès.

Durant le XIX$^{e}$ siècle presque tout entier, l'isolement, l'identification et la détermination de la structure des constituants odorants naturels ont été avant tout l'œuvre des laboratoires des universités et des hautes écoles; c'est dans leurs travaux que l'industrie a puisé les sujets et souvent le mode d'accomplissement de synthèses nouvelles.

Par la suite, des entreprises devenues puissantes et entrant en concurrence active sur le plan de la production, ont pu être lassées par la lenteur des réalisations et par le détachement des chercheurs indépendants à l'égard d'objectifs de premier intérêt. Certaines d'entre elles ont tenté d'y remédier en s'associant plus étroitement les chercheurs, en monopolisant l'activité de recherche d'un institut, en tirant profit de l'enthousiasme de son personnel et des obligations scolaires de ses étudiants, en mettant à son seul service l'usage des moyens de travail appartenant à la collectivité. D'autres ont créé leurs propres organismes de recherche, y appelant des chercheurs qualifiés et aptes à la spécialisation, s'assurant ainsi des collaborations que je crois plus fidèles, que je sais en général plus discrètes, et que l'on peut juger moins tapageuses.

C'est un sujet d'orgueil légitime que trouve l'industrie des parfums synthétiques dans les résultats acquis par l'une ou par l'autre méthode. Des problèmes vastes et ardus, qui avaient rebuté des chercheurs isolés, sinon moins bien encadrés ou soutenus, ont pu être résolus. Aucun des problèmes que pose la reproduction synthétique d'une substance odorante naturelle ne paraît aujourd'hui insurmontable. Toutefois, les progrès de l'exploration botanique, ceux de l'analyse chimique ou microchimique, ajoutent sans cesse au nombre des inconnues, aux sujets offerts aux préoccupations des chercheurs. L'attention doit naturellement s'appesantir sur un accroissement du rendement des laboratoires, sur l'économie des moyens et je voudrais, à ce sujet, insister sur deux considérations.

La première a trait aux méthodes expérimentales et concerne l'emploi des méthodes physiques et notamment des méthodes spectrales dans l'étude des structures molé-

culaires. Cet emploi fournit un gain de temps appréciable; il requiert toutefois des appareils coûteux, rapidement surclassés, qu'il convient donc de mettre en œuvre de manière sûre et de pouvoir utiliser intensément.

La seconde concerne la délimination des problèmes d'analyse et de détermination des structures préludant à la reconstitution synthétique. Diverses expériences d'une entière netteté ont enseigné que la connaissance de la structure d'un constituant odorant est grandement facilitée par celles des structures des autres constituants odorants ou non odorants de la drogue et des relations biogénétiques ou chimiques existant entre ces constituants. Les programmes de recherche gagnent donc à n'être pas délimités trop étroitement et la documentation d'appui doit s'étendre à un assez vaste domaine.

Il est évident que la recherche de nouveaux corps odorants et particulièrement la création de parfums synthétiques seraient grandement facilitées si nous savions mesurer et décrire la qualité odorante. Sur le plan scientifique et en dépit des efforts de chercheurs de grand mérite, nous en demeurons incapables. Certes il existe de nombreuses publications et plusieurs ouvrages consacrés à ces problèmes, et il n'est guère de semaine ni même de jour qui n'y ajoute; toutefois, à côté de quelques notations originales et véritablement objectives, cet apport ne comporte guère que des exemples de confusion mentale, d'incessants pétrissages de déductions fausses et d'hypothèses creuses.

En considérant en particulier les «lois» formulant des relations entre la structure moléculaire et l'odeur, force est de reconnaître que de telles constatations, d'ailleurs frappées de nombreuses exceptions dès qu'on essaie de leur donner une forme précise, n'ont jamais conduit à la création d'un nouveau type de parfum synthétique. L'expérience qu'elles apportent est comme celle du parfumeur en matière d'analyse d'un mélange de substances odorantes: elle ne s'attache qu'à des cas connus et ne sait les dépasser. L'expérimentation chimique demeure la condition de toute nouveauté.

### *De la burette et du stylographe*

Je ne voudrais pas conclure sans avoir auparavant souligné le rôle du chimiste analyste dans la description et dans l'appréciation des matières odorantes naturelles, rôle qui n'est plus guère contesté. Une définition utile, qu'elle soit physique ou chimique, sera toujours délicate en raison de la composition complexe de ces produits. L'appréciation relève de la statistique, mais trop nombreuses sont les données statistiques qui sont faussées par l'usage de techniques analytiques de valeurs fort dissemblables, par l'intrusion de considérations mercantiles, nationalistes ou de revendication personnelle dans des domaines qui devraient être de pure objectivité scientifique.

La littérature renferme maintes données que le spécialiste sait inauthentiques et qui ont été soustraites, pour diverses raisons, à une critique opportune. J'ai dit il y a trois ans, dans Chimia, la situation particulièrement fâcheuse de la documentation en matière d'huiles essentielles. Le mal n'a fait que s'aggraver entre temps car les véritables spécialistes, chercheurs et techniciens, sont submergés par des vagues d'imposteurs et de bavards sans cesse plus hautes; ces vagues refluent semble-t-il, en ce moment, des industries des parfums vers celles bien voisines de la cosmétique, mais non sans nous laisser en présence d'abondantes vases.

### *Et pour conclure . . .*

Ainsi qu'on le voit, l'apport du chimiste a profondément modifié la production des matières premières odorantes mises à la disposition du parfumeur et l'exercice même de la parfumerie. A l'industrie née dans le chaudron, dans le mortier et sous la meule de l'homme préhistorique, recueillie dans les temples de l'Egypte antique, améliorée, perfectionnée par des siècles d'effort artisanal et qu'il a renouvelée en la liant à la science la plus moderne, le chimiste a adjoint l'industrie des parfums de synthèse, née de son seul génie, glorieuse de succès sans cesse multipliés. Cet effort appuyant, exaltant celui des artisans, des techniciens et des artistes, a trouvé ses sûrs fondements à la fois dans le développement des sciences et dans l'amélioration de nos conditions professionnelles.

Ceci m'amène, et je terminerai par là, à évoquer un obstacle à de plus rapides progrès et à plus de prospérité de ces industries, obstacle marqué des signes de notre époque. Il s'agit du déséquilibre des rétributions matérielles accordées à l'effort des hommes qui s'interposent entre la matière première et le consommateur. Il faut bien constater qu'à chacun des niveaux de la qualification professionnelle, loin d'être équilibrées, ces rétributions favorisent d'autant plus l'homme que sa fonction l'approche le plus de ce consommateur. Ainsi le chimiste qui est à l'origine de la production, qui mène la production, se trouve-t-il bien souvent défavorisé. Il l'est d'autant plus que son effort – dans les industries des produits odorants – ne porte ses fruits qu'à des échéances relativement lointaines, alors que celui qui les recueillera et les vendra en aura l'immédiat profit.

Comme toute espèce mortelle, le chimiste doit subsister en se développant. Lorsque les beaux fruits destinés aux expositions et aux marchés ont fini de mûrir sur les rayons du cellier, il est vain de regretter de ne pas les avoir faits plus nombreux par l'apport à la plante, en temps voulu, des aliments d'une plus grande vigueur.

### *Chronologie (de 1700 à nos jours) des progrès principaux des industries des matières premières odorantes*

#### I. Industrie des produits naturels

##### *A. Techniques*

env. 1700: Diffusion de l'emploi du vase florentin. 1825 env.: Mise au point de ses dispositifs industriels.

env. 1700: Débuts de la production de l'alcool à haut titre en Provence. 1800–1810: Développement général de l'industrie de l'alcool de vin.

env. 1710: Diffusion du procédé de l'expression pour la production des essences de citron et de bergamote.

1750 – 1770: Invention des résinoïdes alcooliques (CHARAS; BAUMÉ). 1890–1900: Débuts de leur production industrielle.

1800 – 1810: Développement général de l'industrie de l'alcool de vin.

1800 – 1810: Généralisation de la production des lavages alcooliques et des extraits de pommades. 1815–1820: Introduction de la pratique du «glaçage» des lavages.

1815 – 1820: Chauffage des alambics et des concentreurs par la vapeur d'eau, au double fond.

1815 – 1820: Introduction de la pratique du «glaçage» des lavages de pommades.

1819 Emploi de la pression réduite dans les évaporateurs (HENRY).

1825 Mise au point de modèles industriels de vases florentins.

1826 Introduction du procédé de distillation dans la vapeur (ZEISE; VAN DYCK; BEINDORFF).

1835 Préparation des premières concrètes de fleurs par l'éther (ROBIQUET). 1856: Industrialisation (MILLON).

1856 Voyez ci-dessus.

1864 Préparation des concrètes par l'éther de pétrole (HIRZEL). 1873–1900: Industrialisation (NAUDIN; MASSIGNON; ROURE; CHIRIS).

1870 Préparation des absolues des concrètes (ROURE).

1873 – 1900: Industrialisation de la production des concrètes par l'éther de pétrole (NAUDIN; MASSIGNON; ROURE; CHIRIS).

1876 Préparation d'essences déterpénées (HAENSEL).

1879 Concentration des extraits des concrètes et des absolues sous pression réduite (NAUDIN).

1882 Emploi du butane pour la production des concrètes (NAUDIN). 1950: Industrialisation (MEUNIER; ROBERTET).

1890 – 1900: Production industrielle de résinoïdes.

1893 Production de parfums par entraînement dans la vapeur d'eau sous pression réduite (SOCIÉTÉ DES PARFUMS NATURELS; Cannes).

1895 Elaboration de la première essence reconstituée d'après l'analyse: néroli (SCHIMMEL).

1897 Justification du procédé d'enfleurage par la survie des fleurs (PASSY).

1902 et 1923: Appareils d'extraction de GARNIER.

1905 Elaboration d'essences absolues décolorées (ROURE).

1917 Rectification d'essences et traitement de résinoïdes par codistillation dans la glycérine (Mysore).

1930 – 1932: Industrialisation de la codistillation avec la glycérine ou les glycols (Grasse).

1933 – 1934: Application de la distillation sous haut vide au traitement des concrètes, absolues ou résinoïdes.

1929 Appareil d'extraction de BONDON-DUMONT.

1950 Industrialisation de la production des concrètes par le butane (MEUNIER; ROBERTET).

*B. Huiles essentielles et parfums naturels*

Dates auxquelles commence une production (ou une exportation notable) intéressant l'industrie des parfums en Europe et en Amérique du Nord

1750 Menthe en Angleterre.

1783 Térébenthine en France.

1800 Wintergreen aux Etats-Unis.

1816 – 1835: Menthe aux Etats-Unis.

1820 – 1824: Térébenthinee aux Etats-Unis.

1830 Vétiver.

1830 – 1850: Patchouly.

1840 – 1860: Iris en Toscane.

1850 Géranium en Provence et en Algérie.

1850 Rose à Grasse.

1850 – 1855: Jasmin à Grasse.

1854 Eucalyptus en Australie.

1866 Linaloé au Mexique.

1873 Menthe du Japon.

1873 – 1878: Ylang-ylang des Philippines.

1875 – 1895: Santal d'Australie.

1880 Géranium à la Réunion.

1884 – 1895: Camphre et essence de camphre de Formose.

1892 – 1895: Ylang-ylang des Colonies françaises de l'Océan Indien.

1895 Citronelle de Java.

1896 Lemon-grass des Indes.

1920 Ho de Formose.

1926 Bois de rose au Brésil.

1932 Orange de Guinée.

1932 – 1936: Jasmin de Calabre, Sicile, Egypte.

1940 Sassafras au Brésil.

1942 Menthe au Brésil.

1948 Cabreuva au Brésil.

**II. Industrie des parfums synthétiques**

1834 Isolement de l'aldéhyde cinnamique de l'essence de cannelle (DUMAS et PÉLIGOT). 1856: Synthèse (CHIOZZA). 1893: Industrie (SCHIMMEL).

1837 Isolement de l'aldéhyde benzoïque de l'essence d'amandes (LIEBIG et WOHLER). 1863: Synthèse (CAHOURS). 1876: Autre synthèse (LIPPMANN et HARWLICZEK).

1843 Synthèse du salicylate de méthyle (CAHOURS). 1860: Synthèse de l'acide (KOLBE) et industrie (SCHIMMEL).

1851 Emploi des esters aliphatiques dans les arômes (A. W. HOFFMANN).

1853 Synthèse d'aldéhydes gras (PIRIA). Purification bisulfitique et emploi en parfumerie (BERTAGNINI).

1855 Synthèse de l'acétate de benzyle (CANNIZZARO). 1899 à 1900: Industrialisation pour la parfumerie.

1856 Synthèse de l'aldéhyde cinnamique (CHIOZZA). 1893: Industrie (SCHIMMEL).

1857 Synthèse de l'acétophénone (FRIEDEL). 1910: Emploi en parfumerie.

1859 Synthèse du benzoate de méthyle (essence de Niobé) (CARIUS).

1859 Production industrielle du salicylate de méthyle (SCHIMMEL).

1861 Synthèse de l'aldéhyde phénylacétique (CANNIZZARO). 1905: Industrie.

1863 Synthèse de l'aldéhyde benzoïque (CAHOURS).

1868 Préparation de l'indol (BAEYER). 1897: Synthèse (REISSERT). 1899: Découverte dans le jasmin (HESSE) et emploi en parfumerie.

1869 Synthèse de l'héliotropine à partir de l'acide pipérique (FITTIG et MIELCH). 1879: Industrie. 1885–1886: Synthèse à partir du safrol (EIJKMANN et POLECK). 1890: Industrie (HAARMANN et REIMER).

1870 Préparation du bornéol et de l'isobornéol à partir du camphre (BAUBIGNY). 1886: Préparation à partir de l'essence de térébenthine (BOUCHARDAT et LAFONT). 1905–1910: Industrie.

1871 Isolement du géraniol (JACOBSEN). 1885–1890: Industrie.

1872 Isolement du citronellal (GLADSTONE). 1887–1889 (KREMERS; DODGE).

1875 Synthèse de la coumarine (PERKIN). 1878: Industrie (HAARMANN et REIMER).

1876 Synthèse de la vanilline à partir de l'eugénol (ERLENMEYER) – à partir du gaïacol (TIEMANN et REIMER). 1890: à partir de l'aldéhyde protocatéchique (BERTRAM). 1891: à partir de l'isoeugénol (TIEMANN). 1928–1935: Industrie à partir de la lignine.

1876 Synthèse de l'aldéhyde benzoïque (LIPPMANN et HARWLICZEK).
1876 Synthèse de l'alcool phényléthylique (RADZIZEWSKI). 1904: Production par la réaction de BOUVEAULT et BLANC.
1877 Production d'aldéhyde anisique (TIEMANN et HERZBERG). 1896: Synthèse (PERKIN).
1878 Industrie de la coumarine (HAARMANN et REIMER).
1879 Industrie de l'héliotropine à partir de l'acide pipérique.
1881 Synthèse de l'oxyde de phényle (MERZ).
1885 – 1890: Industrie du géraniol.
1887 – 1889: Isolement du citronellal (KREMERS; DODGE).
1885 – 1886: Synthèse de l'héliotropine à partir du safrol (EIJKMANN et POLECK).
1887 Synthèse du menthol (BECKMANN et PLEISSNER).
1888 – 1890: Isolement du citral (BERTRAM; DODGE). 1895 à 1898: Industrie.
1888 Premier musc nitré de BAUR. 1890: Musc cétone (BAUR). 1891: Musc ambrette (BAUR). 1932: Moskène (H. BARBIER). 1937: Musc tibétène (CARPENTER).
1889 Isolement du citronellol (Rhodinol) (DODGE). 1891 (ECKART; MARKOWNIKOW; REFORMATSKY). 1896–1898: Industrie.
1890 Synthèse de la vanilline à partir de l'aldéhyde protocatéchique (BERTRAM).
1890 Musc cétone (BAUR).
1891 Industrie de l'héliotropine à partir du safrol (HAARMANN et REIMER).
1891 Industrie de la vanilline à partir de l'isocugénol (TIEMANN; HAARMANN et REIMER).
1891 Musc ambrette (BAUR).
1891 Isocugénol à partir de l'eugénol (TIEMANN).
1891 Isolement du citronellol (ECKART; MARKOWNIKOW; REFORMATSKY). 1896–1898: Industrie.
1893 Industrie de l'aldéhyde cinnamique (SCHIMMEL).
1893 Isolement de l'«irone» (TIEMANN et KRÜGER). 1944: Structure et synthèse d'irones $\alpha$ (NAVES; GRAMPOLOFF et BACHMANN). 1946: Structures des $\alpha$, $\beta$ et $\gamma$ irones et synthèse d'$\alpha$ et $\beta$ irones (SCHINZ, RUZICKA et coll.). Env. 1950: Industrie (GIVAUDAN; FIRMENICH).
1893 Synthèse des ionones et méthylionones (TIEMANN et KRÜGER). 1895–1898: Industrie (HAARMANN et REIMER).
1893 Formule du camphre (BREDT). 1909: Synthèse (KOMPPA). 1910–1920: Industrie.
1894 Synthèse de l'éthyl-vanilline (SCHERING).
1896 Synthèse de l'aldéhyde anisique (PERKIN).
1897 Synthèse de l'indol (REISSERT).
1898 Isolement du nérolidol (péruviol) (THOMS). 1923: Synthèse (RUZICKA). 1947: Isolement de sources économiques (NAVES).
1899 – 1900: Industrie de l'acétate de benzyle pour la parfumerie.
1899 Isolement d'indol du jasmin et emploi en parfumerie (HESSE).
1899 Isolement de la jasmone (HESSE). 1935: Synthèse (TREFF et WERNER).
1901 – 1903: Synthèse d'esters acétyléniques (verts de violette) (MOUREU et DELANGE).
1901 Isolement du nérol (HESSE et ZEITSCHEL). 1904–1906: Production (v. SODEN et TREFF).
1903 Synthèse d'aldéhydes par glycidisation (DARZENS).
1904 Synthèse de l'alcool phényléthylique selon BOUVEAULT et BLANC.
1905 Synthèse de l'undécalactone (BLAISE et HOUILLON). 1909: de la prunolide (BLAISE et KOCHLER).
1905 Synthèse de l'hydroxycitronellal (KNOLL & CIE.). 1905 à 1908: Emploi en parfumerie.
1905 Industrie de l'aldéhyde phénylacétique.
1906 Isolement de la muscone (WALBAUM). 1926: Structure (RUZICKA). 1933: Synthèse (ZIEGLER et WEBBER).
1909 Synthèse du camphre selon KOMPPA.
1909 Synthèse de la prunolide (BLAISE et KOCHLER).
1912 Isolement de la civettone (SACK). 1926: Structure (RUZICKA). 1948: Synthèse de l'$\alpha$-civettone (STOLL).
1913 Isolement du farnésol (KERSCHBAUM). 1923: Synthèse (RUZICKA). 1947–1948: Production économique (NAVES).
1910 – 1920: Industrie du camphre synthétique.
1919 Synthèse de l'aldéhyde cyclamen (BLANC). 1920–1921: Industrie (PFAU; GIVAUDAN).
1923 Synthèse du nérolidol et du farnésol (RUZICKA).
1923 Synthèse de l'aldéhyde $\alpha$-amyl-cinnamique (LE SECH; DESCOLLONGES).
1926 Découverte des corps musqués à grand cycle (RUZICKA). 1933: Principe de la cyclisation en milieu dilué pour leur synthèse (ZIEGLER).
1927 Isolement et synthèse de l'ambrettolide (KERSCHBAUM). Synthèse de la dihydroambrettolide (KERSCHBAUM). 1942: Synthèse des isoambrettolides (COLLAUD).
1928 Synthèse des lactones à grand cycle (RUZICKA).
1928 Début de l'industrie de la vanilline de lignine.
1932 Synthèse du moskène (H. BARBIER).
1933 Principe de ZIEGLER de la cyclisation en milieu dilué pour la synthèse des corps à odeur musquée.
1933 Synthèse de la muscone (ZIEGLER et WEBBER).
1935 Synthèse de la jasmone (TREFF et WERNER).
1937 Synthèse du musc Tibétène (CARPENTER).
1942 Synthèse des isoambrettolides (COLLAUD).
1944 Structures et synthèses d'irones $\alpha$ (NAVES, GRAMPOLOFF et BACHMANN).
1946 Structures des irones $\alpha$, $\beta$ et $\gamma$ – synthèse d'irones $\alpha$ et $\beta$ (SCHINZ, RUZICKA et coll.).
1947 – 1948: Isolement de nérolidol et de farnésol de sources économiques (NAVES).
1950 – 1951: Industrie des irones (GIVAUDAN; FIRMENICH).

## Chronique Chronik Cronaca

Le Dr Y.-R. NAVES, collaborateur scientifique de la Maison Givaudan & Cie., à Vernier-Genève, a reçu, au cours de la réunion de printemps de l'American Chemical Society, à Buffalo (New York), la médaille et le prix FRITZSCHE, qui lui ont été décernés pour 1952 en reconnaissance de sa contribution à la chimie et à la technologie des huiles essentielles. Il a fait, à cette occasion, devant la division de chimie organique de l'A.C.S., une conférence intitulée: «Optical methods and terpene molecular structures.» Les autres récipiendaires des prix annuels de l'A.C.S. ont été: le prof. HARRISON S. BROWN, du California Institute of Technology, le prof. MELVIN G. MELLON de la Purdue University, et le prof. JOE H. HILDEBRANDT, de l'Université de Californie.

Ein *Kolloquium über Fortschritte auf dem Gebiete der industriellen Kautschukforschung* veranstaltet das Kautschukinstitut «Rubber-Stichting» vom 1.–3. Juli 1952 in Delft. Anmeldungen von Interessenten aus der Schweiz sind an das Internationale Kautschukbüro, Sektion Schweiz, Tödistraße 9, Zürich 2, zu richten.

Die *Leipziger Messe 1952* findet vom 7.–17. September statt und soll der Förderung der Handelsbeziehungen zwischen West und Ost dienen.

Unter der Bezeichnung «*Kunststoffe 1952*» veranstaltet die Nordwestdeutsche Ausstellungsgesellschaft m.b.H. in Düsseldorf vom 11.–19. Oktober 1952 eine Fachmesse und Leistungsschau der deutschen Industrie.

## Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

**Mitgliederwerbung.** Unserem kürzlichen Appell, die Verbandsleitung in der Mitgliederwerbung tatkräftig zu unterstützen, haben verschiedene Mitglieder spontan Folge geleistet und durch persönliche Werbung bei ihren Kollegen dem Verbande neue Mitglieder zugeführt. Den größten Erfolg hat hierbei unser Mitglied, Herr ERNST KÖHLI, dipl. Chem., Bern, zu verzeichnen, welcher dem Verbande innert kurzer Zeit insgesamt 26 neue Mitglieder geworben hat. – Allen Mitgliedern, welche sich bisher persönlich an der Mitgliederwerbung beteiligt haben, sprechen wir auf diesem Wege unseren verbindlichen Dank aus. Gleichzeitig geben wir der Hoffnung Ausdruck, es möchten sich noch weitere Mitglieder – soweit sie dazu Gelegenheit haben – an der persönlichen Mitgliederwerbung von Mann zu Mann beteiligen. Bei der Geschäftsstelle des SChV können zu diesem Zwecke Werbebriefe, Statuten und Beitrittserklärungen bezogen werden.

**Stellenvermittlung.** Wir erinnern die Arbeitgeberfirmen in der chemischen Industrie daran, daß bei unserer Stellenvermittlung eine größere Anzahl stellensuchender Chemiker angemeldet sind, denen offene Stellen durch unser Stellenbulletin mitgeteilt werden. Die Vermittlung stellensuchender Chemiker und die Aufnahme offener Stellen im Stellenbulletin (unter Chiffre oder auf Wunsch mit Adreßangabe) ist für die Arbeitgeberfirmen kostenlos. Anmeldungen offener Stellen nimmt die Stellenvermittlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Seefeldstraße 8, Zürich 8, jederzeit gerne entgegen.

### Neue Mitglieder

Aegler Hans Ulrich, stud. chem., Jubiläumsstraße 71, Bern
Aeschlimann Wolfgang, cand. chem., Technikumstraße 5, Burgdorf
Allemann Kurt, cand. chem., Zwyssigstraße 40, Bern
Berneis Kurt, cand. chem., Choisystraße 8, Bern
von Beust Friedrich, cand. chem., Viktoriastraße 69, Bern
Bircher Max, cand. chem., Dufourstraße 1, Thun
Brüschweiler Konrad, stud. chem., Kleiner Muristalden 28, Bern
Büttler René, cand. chem., Gryphenhübeliweg 3, Bern
Graf Peter, stud. chem., Florastraße 20, Bern
von Gunten Hans, stud. chem., Denlikerrain 15, Bern
Häberli Roland, stud. chem., Malerweg 2, Bern
Hochuli August, stud. chem., Friedlistraße 3, Bern
Hügli Fritz, cand. chem., Keltenstraße 93, Bern-Bümpliz
Imobersteg Ulrich, cand. chem., Spitalackerstraße 28, Bern
Inventa AG., Haldenstraße 23, Luzern
Keller Walter, cand. chem., Steinhölzliweg 3, Bern
Kirchner Carl AG., Freistraße 12, Bern
Kohler Heinz, cand. chem., Bernstraße, Münchenbuchsee
Merz Walter, stud. chem., Bümplizstraße 97, Bern
Meyer Heinz, stud. chem., Weißensteinstraße 26, Bern
Müller Kurt, stud. chem., Mittelstraße 4, Bern
Sahli Max, cand. chem., Kirchgasse, Münchenbuchsee
Schindler Paul, stud. chem., Dorfstraße, Großhöchstetten
Vogel Ernst Dr., Wienerbergstraße 37, St. Gallen
Wahli Hans Rudolf, cand. chem., Schönburgstraße 46, Bern
Walter Hansjörg, cand. chem., Bonstettenstraße 8a, Bern
Wirz Willi Dr., Stockacherstraße 3, Reinach BL
Zahler Peter, cand. chem., Humboldtstraße 29, Bern
Zschaler Hans, stud. chem., Länggaßstraße 45, Bern

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

### XXIV^e Congrès International de Chimie Industrielle

25 novembre au 4 décembre 1951
Paris

ALBERT CAQUOT, *La matière, base de toutes les industries*

La grandeur d'une civilisation dépend de la puissance des outils à la disposition de l'homme, et cette puissance dépend de la matière. Les premières civilisations ont pour symbole: la Pierre, le Bronze, le Fer. Dans l'industrie moderne, le prix de revient est déterminé par la matière d'origine. Si elle est régulière, l'outillage est à grande vitesse, la main-d'œuvre réduite, le produit de haute qualité. Les premières qualités recherchées ont été la résistance et la dureté. La résistance par la ténacité donne leurs lettres de noblesse aux métaux, aux alliages, aux fibres naturelles ou artificielles. La dureté permet le tranchant de l'outil. L'acier trempé cède la place aux carbures métalliques ou au diamant. Toutes les caractéristiques sont aujourd'hui utilisées. Isolement électrique ou calorifique, tenue aux températures élevées. Ductilité permettant le développement des canalisations, etc. Le logement humain est en pleine évolution. Métaux légers, matières plastiques moulées et filées, ciments à durcissement régularisé, matières à grand allongement élastique, peintures laquées, etc., sont des produits récents de la chimie. L'usine chimique n'est limitée que par la durée des enveloppes limitant les zones de réaction. Le progrès des inoxydables, des parois résistantes aux diverses corrosions et a l'usure accélère le développement de l'industrie chimique. Celle-ci offre de nouveaux dons aux autres activités qui réagissent à leur tour en la développant. Le progrès prend actuellement l'allure extraordinaire d'une fonction exponentielle. Seule, une mauvaise gestion législative de l'Etat a limité aujourd'hui et peut détruire demain l'amélioration qui en résulterait normalement pour le niveau de vie de chacun.

SVEN BROHULT, *Quelques problèmes de recherche en brasserie*

Au cours de ces dernières années, on a attaché un grand intérêt aux problèmes scientifiques en brasserie. La «European Brewery Convention» (E.B.C.) fondée en 1947, a joué à cet égard un role important. Cette organisation a pour but de coordonner le travail scientifique des différents pays dans le domaine technique de la brasserie et de la malterie. On donne les principaux résultats obtenus ces dernières années sur l'orge et sur la levure. En particulier, l'auteur s'occupe de l'analyse des protéines de l'orge et de leur rôle pendant le maltage et le brassage.

H. BROCHE, *Les charbons européens et la technique chimique*

Les gisements les plus importants de l'Europe occidentale sont constitués par des réserves de charbon, dont la valeur

ressort particulièrement si on les compare aux ressources mondiales en houille, lignite et huile minérale. Cette situation géologique défavorable, au fur et à mesure que l'extraction est plus poussées, accentue l'augmentation croissante des frais d'exploitation. L'industrie minière, considérée en tant qu'installation d'extraction proprement dite, ne permet pas de résoudre ce problème: mettre à la disposition de l'industrie des transports et de la consommation domestique des quantités de charbon suffisantes et à un prix raisonnable. Toutefois, le but peut être atteint par l'application de techniques chimiques, qui exigent des salaires beaucoup moins élevés que dans l'exploitation minière. Quelques exemples – obtention du goudron de houille, du gaz de coke, du soufre à partir des gaz, synthèse de l'ammoniac – font comprendre les possibilités que peuvent offrir les méthodes chimiques. C'est ainsi que peut être assuré et maintenu le standard de vie de la population en Europe occidentale.

M. LETORT, *L'enseignement moderne de la chimie destiné aux ingenieurs chimistes*

Après avoir souligné l'évolution de la chimie et des industries chimiques au cours de ces vingt-cinq dernières années, l'auteur fait ressortir la difficulté des problèmes qui se posent aux éducateurs chargés de la formation des ingénieurs chimistes. L'appareil théorique qu'il convient de mettre à la disposition des étudiants – étude de la matière, statique chimique et cinétique chimique – est exposé en détail. Cette tâche ne serait pas, toutefois, complètement achevée, si on n'y ajoutait, en particulier à l'usage des ingénieurs de fabrication, l'enseignement du génie chimique, discipline nouvelle venue en France, dont le but est de substituer l'étude rationnelle aux habitudes empiriques. En conclusion, compte tenu de l'étendue des connaissances indispensables à l'ingénieur chimiste et de l'extrême variété offerte par les emplois de l'industrie, l'auteur met en relief le rôle de la culture et de l'expérience individuelles, les notions acquises à l'Ecole, ne constituant, en fait, que les fondements de la situation future.

L. CAVALLARO, *Données recéntes et recherches expérimentales sur la corrosion en milieu liquide*

Un examen général de l'évolution récente de nos connaissances sur le mécanisme de la corrosion en milieu liquide, soit acide (à évolution d'hydrogène), soit neutre (à absorption d'oxygène) nous permet de mettre en évidence la valeur des faits qui ont enrichi la théorie, grâce à l'étude des états de surface, aux efforts de rationalisation des méthodes d'essai et, surtout, à l'utilisation systématique des méthodes électrochimiques. L'étude des états de surface nous a donné, en dehors du concept de «surface vraie» la possibilité d'obtenir des surfaces sur lesquelles l'interprétation des faits est particulièrement aisée et rigoureuse. Cela permet d'utiliser en toute connaissance les méthodes électrochimiques qui, par leur nature même, étant liées au mécanisme intime des procédés corrosifs, permettent de déduire des faits une signification toute particulière. L'auteur souligne les résultats obtenus dans l'étude de la corrosion et dans l'analyse des méthodes de protection anticorrosive: il examine en détail le mécanisme d'auto-protection des alliages à haute résistance à la corrosion (acier inoxydables) ainsi que l'action des substances capables de ralentir ou de bloquer la corrosion (inhibiteurs). A cette occasion, l'auteur rappelle les travaux qu'il a effectués avec ses collaborateurs à l'Institut de Chimie de l'Université de Ferrare ainsi que les recherches qu'il poursuit actuellement à l'Institut Scientifique de la Société E. BREDA, à Milan où il étudie particulièrement les aciers inoxydables et la passivité.

M. REIFF, *Les préparations anticoagulantes et leurs applications comme rodenticides*

L'apparition, puis l'étude approfondie de la maladie dénommée «Sweet Clover Disease», qui s'est manifestée, en 1933, dans l'état américain du Wisconsin, ont ouvert de nouveaux horizons dans la préparation de certains produits, à caractère anticoagulant et dérivés de la coumarine, utilisés en médecine et en zoologie appliquée. Dans les traitements thérapeutiques humains, on donne la préférence aux substances qui ont une action rapide, mais de courte durée, pour ralentir la coagulation du sang en cas de danger de thrombose. Pour l'application comme rodenticides, des préparations agissant lentement, mais empêchant la coagulation du sang pendant plusieurs jours, s'imposent. L'action physiologique de ces préparations avec effet cumulatif donne de nouvelles et vastes possibilités pour la lutte contre les rongeurs nuisibles. Ces poisons agissent par petites doses répétées chaque jour et on peut les employer sous forme d'appâts empoisonnés ou plus spécialement sous forme de produits d'épandage. On décrit certaines préparations mises au point en Amérique (Warfarin) et en Suisse (Tomorin) et leurs modes d'application en prenant, comme exemples, des essais effectués sur des souris communes *(Mus musculus)*, des surmulots *(Rattus norvegicus)* et des rats *(Rattus rattus)*. On indique les possibilités d'utilisation des produits contre les rongeurs nuisibles dans la campagne. En conclusion, on examine d'un point de vue critique, les préparations dont il est question ici et on les compare avec un rodenticide théorique idéal.

I. R. HOUWINCK, *La lutte entre le caoutchouc naturel et synthétique*

Si l'on considère que le noir de carbone confère, en grande partie, au produit de synthèse ses excellentes propriétés mécaniques, on en conclut naturellement qu'il existe entre celui-ci et le caoutchouc d'hévea des différences essentielles de structure. On passe en revue les essais aux rayons X, qui ont permis de mettre en évidence la régularité de la molécule de polyisoprène, et on discute les causes qui en provoquent l'irrégularité dans le GR-S. En se basant sur ces données, on expose les règles générales auxquelles on est habituellement soumis dans la nature et dans la technique. Une comparaison des propriétés physiques des deux produits se révèle en faveur du caoutchouc naturel. Une attention particulière est donnée au problème de dégagement de chaleur et de l'usure des pneumatiques. On discute de l'avenir économique réservé aux deux produits naturel et artificiel à la lumière des découvertes récentes et des nouvelles possibilités d'application.

W. MUND, *Les bases intuitives de la thermodynamique moderne*

Pour appliquer correctement les principes de la thermodynamique à l'étude des transformations physico-chimiques, il suffit, en stricte logique, de respecter les définitions rigoureuses, mais en quelques sorte «extérieures», de certaines fonctions de l'état du système, telles que l'énergie et l'entropie, qui interviennent dans l'énoncé des postulats. Cependant, il reste désirable d'approfondir ces deux concepts jusqu'au niveau où leur signification physique intrinsèque apparaît avec un relief suffisant pour permettre à la pensée intuitive de suivre dans tons ses détours le développement des calculs et parfois même de l'orienter dans une voie inexplorée. Au cours des dernières décades, la mécanique statistique a fourni à la thermodynamique ce substratum directement intelligible, pour ceux qui se sont familiarisés avec la technique mathématique de cette discipline. Tout dernièrement, un effort a été fait pour préciser, sans sacrifier la rigueur, quelques idées directrices dont le maniement facile apporte une justification frappante au formalisme déjà consacré par sa valeur pratique. Dans l'exposé de cette tendance, il sera insisté sur le rôle fondamental, qui revient aux notions d'entropie de mélange et de milieu thermodynamique.

Les conférences seront publiées *in extenso* dans un numéro spécial de «Chimie et Industrie».

## Comité international de thermodynamique et de cinétique électrochimiques

Résumés de la 3e Réunion, Berne 6–10 août 1951

P. Delahay (Louisiana U.S.A.), M. Pourbaix (Bruxelles) et P. Van Rysselberghe (Oregon, U.S.A.), *Premier état des diagrammes potentiel-pH de différents élements*

Un nombre de diagrammes potentiel-*p*H non encore publiés sont passés en revue, notamment ceux des halogènes et celui de l'aluminium. Un inventaire général de la situation présente, en ce qui concerne la préparation de l'atlas de diagrammes, est fait et le problème de l'organisation du travail de coopération pour la construction et la vérification expérimentale des diagrammes est discuté. Des exemplaires de travail de plusieurs diagrammes sont distribués aux participants.

R. Aletti, M. Bertocci, G. Bianchi, C. Guerici, R. Piontelli et G. Poli (Milan), *Etudes sur les méthodes de mesure des tensions de polarisation*

La méthode basée sur le relief des surfaces de niveau dans une cellule d'électrolyse, constituant un modèle à grande échelle, a été appliquée, de façon systématique, à l'étude comparative des différents arrangements employés pour la mesure des tensions de polarisation. Une nouvelle disposition a été mise au point.

On donne la description de la cellule de mesure dans laquelle cette disposition est réalisée, et les résultats d'expériences de comparaison directe entre les différents arrangements.

R. Piontelli (Milan), *Considérations sur la définition de la passivité*

On discute d'abord le problème de la définition des états de passivité et de passivation, et les relations entre la passivité et l'inertie électrochimique.

On discute ensuite les rapports entre les phénomènes de passivité et de formation de couches recouvrantes (en particulier d'oxydes ou d'oxygène adsorbé).

W. Feitknecht et R. Reinmann (Berne), *Le diagramme de potentiel-pH du cadmium, dans les solutions de chlorure*

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de cadmium est déterminé à nouveau par la courbe de titration de solution de nitrate de cadmium. On obtient une valeur un peu différente pour le produit frais actif et le produit vieilli et inactif.

La courbe de titration du chlorure de cadmium permet de déterminer de façon semblable les produits de solubilité des hydroxychlorures suivants:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CdOHCl$ | (I) | $Cd(OH)_{1,25}Cl_{0,75}$ | (II) |
| $Cd(OH)_{1,33}Cl_{0,67}$ | (III) | $CdOH_{1,5}Cl_{0,5}$ | (IV) |

Les résultats obtenus expérimentalement (*p*H, concentration des ions $Cd^{2+}$ et $Cl^-$) permettent de calculer un produit de solubilité dit conventionnel $K = [Cd^{2+}]\,[Cl^-]^m\,a^n_{OH^-}$.

Le produit de solubilité thermodynamique peut être déterminé soit par extrapolation graphique à une concentration ionique 0, soit par calcul.

Les produits de solubilité permettent de calculer:

1. La solubilité des hydroxychlorures et de l'hydroxyde en fonction du *p*H et de la concentration ou plus précisément l'activité des ions de chlore.
2. L'équilibre de concentration lors de la coexistence de deux phases en solution pure de chlorure de cadmium.
3. Le *p*H dépendant de la concentration ou plus exactement l'activité des ions de chlore lors de la coexistence de deux phases en présence de solutions de chlorures alcalins.
4. Les relations du potentiel-*p*H dans des solutions pures de chlorure de cadmium ou contenant des chlorures alcalins.

W. Feitknecht et E. Wyler (Berne), *Phénomènes de corrosion: sur le cadmium en solutions de chlorure de sodium et leur interprétation sur la base du diagramme de potentiel-pH*

Nous avons suivi, à l'aide d'un appareil décrit précédemment, la corrosion du cadmium en solutions de chlorure de sodium de différentes concentrations. Les produits de corrosion obtenus ont été identifiés rœntgenographiquement et à l'aide du microscope électronique; on détermina également leur répartition locale. De plus, nous avons recherché la modification du *p*H de la solution et la rapidité de l'attaque.

Qualitativement, il y a corrélation entre les résultats obtenus et les caractères des combinaisons pouvant se former dans les conditions employées. Dans des solutions de NaCl plus concentrées, il se forme des hydroxychlorures ce qui provoque une élévation du *p*H de la solution, dans des solutions très diluées, il se forme des hydroxydes, et l'élimination de $CO_2$ n'étant pas complètement possible, également des carbonates. S'il se forme deux ou plusieurs combinaisons différentes, il y a possibilité de développement d'éléments locaux macroscopiques. Dans les centres anodiques actifs se forment les hydroxychlorures à faible teneur basique; sur les surfaces cathodiques les hydroxychlorures à forte teneur basique, voire de l'hydroxyde.

Il existe une corrélation très nette entre l'intensité de l'attaque et la différence de potentiel entre anodes et cathodes locales, ainsi qu'on peut l'évaluer par le diagramme de potentiel-*p*H. Cependant l'intensité de l'attaque dépend aussi de l'extension des zones anodiques.

Quantitativement, il n'existe pas de concordance absolue entre les résultats des mesures d'équilibre et les essais de corrosion, puisqu'il y a encore formation de sels basiques instables dans les conditions de *p*H régnant dans la solution, ce qui pourrait être expliqué de la façon suivante: Les ions de chlore sont amenés à des lieux anodiques par courant électrique dans la solution.

K. Huber (Berne), *De la structure des couches d'hydroxyde produites anodiquement sur le cadmium*

La charge anodique d'une électrode de cadmium en bain alcalin (KOH, NaOH) d'une concentration de 0,1–13 n, avec une tension de cellule de 2,5 à 4 V, pendant une durée variant de quelques secondes à quelques heures, produit à la surface du métal une couche de recouvrement transparente et brunâtre dont l'épaisseur varie suivant les conditions, de quelques 100 Å à 30 $\mu$ environ. Ce sont des couches de ce genre que nous avons isolées et étudiées.

Les couches très minces perméables aux électrons, donnent des diagrammes de diffraction de $Cd(OH)_2$ dont la croissance sur les cristallites du métal était telle, que les axes C du métal et de l'hydroxyde se trouvaient être parallèles.

Les couches plus épaisses (1–30 $\mu$) se composent également d'hydroxyde; cependant les diagrammes aux rayons X ne permettent pas de déceler la moindre trace d'une croissance orientée du matériel dispers. La couche est biréfringente; les parties correspondant à divers cristallites du métal de base, montrent chacune une couleur uniforme interférente du premier ordre. Les recherches faites sur un monocristal de cadmium poli suivant une orientation donnée, montrent la dépendance suivante:

Sur le plan de base du cadmium, la couche est de signe optique positif uniaxe. L'axe optique est perpendiculaire à la surface du métal. Sur toutes les autres surfaces, la couche est biaxe et la bissectrice de l'angle aigu est perpendiculaire à la surface du métal. L'angle de l'axe augmente avec l'accroissement de l'angle entre la normale de la couche et l'axe C du cadmium, le plan de l'axe est perpendiculaire à la projection de l'axe C du cadmium sur la surface du métal. L'hydroxyde de cadmium cristallisant dans le système hexagonal, est toujours uniaxe et de signe optique négatif. Il ne peut donc s'agir

dans les phénomènes observés de biréfringence propre de l'hydroxyde de cadmium. Il faut plutôt les rapprocher de phénomènes analogues observés sur les couches de recouvrement du zinc et de l'aluminium et les interpréter comme biréfringence de forme.

K. Huber et H. Flückiger (Berne), *La surface du magnésium poli anodiquement*

L'examen au microscope électronique de surfaces métalliques corrodées ou polies anodiquement, donne en général des images identiques ou tout au moins très semblables selon que l'on emploie la méthode au polystyrène-quartz (I) ou celle d'empreinte simple au collodion (II). On observe cependant pour le magnésium poli anodiquement (bain de polissage 375 cm³ $H_3PO_4$ 1,71 + 625 cm³ alcool abs., température ambiante, tension du bain 2–3,5 V, durée de polissage 1 min. à 24 heures) des différences frappantes ainsi qu'il est démontré à l'aide de doubles images comparatives. Elles reposent sur le fait que le magnésium poli est recouvert d'une couche. I donne une image de la surface de cette couche, II par contre montre que la couche est en grande partie arrachée avec le film de laque, permettant ainsi de voir le plan qui sépare le métal de la couche. Ceci peut être prouvé comme suit:

a) Si l'on emploie pour une seule et même zone de la surface d'abord la méthode II et ensuite la méthode I, on trouve que I produit la même image que II, puisque la couche a été enlevée par II.

b) L'étude du film de laque à l'aide de la diffraction électronique donne des interférences de MgO, $Mg(OH_2)$ et probablement de $Mg(OH)_2 \cdot 2MgCO_3$.

Pendant le processus de détachement et d'isolement, le film de laque est assez longtemps en contact humide avec l'air; il est donc possible qu'à ce moment là, il se fasse une transformation de la couche se trouvant inclue dans la pellicule de laque. Afin de rechercher la composition primitive de la couche nous l'avons isolée de la façon suivante: Recouvrement du métal par de la paraffine, ensuite dissolution du métal dans le mercure et dissolution de la paraffine dans l'éther de pétrole. Les diagrammes de diffraction électronique ne montrent à présent que les interférences de $Mg(OH)_2$ ainsi qu'occasionellement un anneau diffus de MgO.

La couche de recouvrement se forme-t-elle pendant le polissage déjà ou seulement à la suite de celui-ci au moment où l'on retire la préparation du bain? La première hypothèse semble appuyée par le fait que la surface se transforme de façon caractéristique lorsqu'on augmente la durée du polissage.

M. Pourbaix et J. Feron (Bruxelles), *Potentiels de passivation et d'activation du fer. Corrosion cathodique du fer en présence d'oxygène*

On a déterminé des courbes de polarisation anodique et cathodique de fer en présence de solutions aqueuses de bicarbonate de soude 0,1 molaires ($pH = 8{,}4$), respectivement exemptes d'oxygène et saturées en oxygène sous 1 et sous 0,2 atmosphère.

En absence d'oxygène, on a retrouvé, pour le potentiel de passivation du fer, une valeur sensiblement égale à celle obtenue précédemment (−0,35 volt par rapport à l'électrode standard à hydrogène). En présence d'oxygène, on a observé que le métal, qui est passivé lorsqu'il est électriquement isolé, s'active par polarisation cathodique lorsque son potentiel descend au dessous du potentiel de passivation.

Il en résulte que, en présence de la solution considérée, le potentiel d'activation du fer est égal à son potentiel de passivation, et que, par conséquent, la réaction de passivation

$$2Fe^{++} + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+_{aq.} + 2\,e^-$$

est probablement réversible.

M. Pourbaix et J. Feron (Bruxelles), *Sur la passivation du fer en présence de chlorure*

On a déterminé des courbes de polarisation anodique et cathodique de fer en présence de solutions aqueuses de bicarbonate de soude 0,1 molaires ($pH = 8{,}4$) respectivement exemptes de NaCl et présentant différentes teneurs en NaCl.

On a observé que le fer se passive anodiquement pour une même valeur du potentiel, que la solution soit, ou non, exempte de chlorure. Ainsi qu'il est connu, le potentiel de l'anode passivée s'élève, en absence de chlorure, à des valeurs très élevées correspondant à un dégagement d'oxygène sur une surface exempte de corrosion; en présence de chlorure, le potentiel de l'anode présente des valeurs moins élevées, souvent instables, correspondant à une corrosion localisée de la surface. Une analyse thermodynamique de ces courbes de polarisation montre que les chlorures n'empêchent pas la formation du film de $Fe_2O_3$ auquel est due la passivation du fer par des oxydants, mais que alors que ce film est protecteur en absence de chlorure, il n'est pas protecteur en présence de chlorure, et permet alors une corrosion locale du fer à l'état bivalent.

On a examiné l'influence exercée par du phosphate bisodique sur les courbes de polarisation anodique et cathodique du fer en présence de solutions de bicarbonate et de chlorure dont question ci-dessus. On a observé que l'incorporation de quantités suffisantes de phosphate permet d'éviter toute sortie de courant sous bas potentiel, même en présence de chlorure: le potentiel anodique s'élève alors immédiatement à des valeurs très élevées, correspondant à un dégagement d'oxygène sur une surface exempte de corrosion. Le phosphate, s'il est judicieusement mis en œuvre, peut donc permettre de supprimer l'action corrodante des chlorures.

J. M. Defranoux (Ugine, France), *Observations sur les courbes de polarisation d'aciers inoxydables en milieu acide fort*

Etude des branches anodiques et cathodiques, leur forme complète. Dans certains cas, des potentiels anodiques extrêmement élevés sont obtenus. D'autre part, on retrouve la courbe de W. J. Muller obtenue pour le fer.

Détermination de courbes successives: phénomènes d'inertie.

Essais de perte de poids combinés.

Rôle de divers facteurs, en particulier de l'état de surface initial.

Tentatives d'interprétation.

T. P. Hoar (Cambridge), *Surface Films in Anodic Processes.*

Kein Résumé eingegangen.

J. Besson (Sarrebruck), *Mécanisme de l'oxydation anodique du chrome en solution alcaline*

L'oxydation anodique du chrome en solution alcaline le transforme en chromate. Le rendement en courant de cette transformation dépend de la nature, de la concentration et de la température du bain, de la densité de courant et, dans une moindre mesure, de facteurs secondaires. Bien qu'il soit hasardeux, comme l'a fait remarquer Haïssinsky, de proposer un mécanisme précis pour un phénomène d'oxydation anodique, l'étude des différents facteurs que nous venons de citer conduit aux hypothèses suivantes:

a) *Dans une solution d'alcali caustique* (NaOH et KOH) les courbes de rendement présentent une analogie certaine avec les courbes de conductibilité spécifique. Le rendement croît toujours avec la température et décroît avec la densité de courant. En outre de l'eau oxygénée et du chrome trivalent sont présents dans la solution en petite quantité après électrolyse. Il n'est pas impossible, bien que non prouvé, que $H_2O_2$ constitue ici un intermédiaire dans l'oxydation du chrome.

b) *Dans des solutions très diluées de sels alcalins d'acides faibles*, les phénomènes sont les mêmes que ci-dessus. Les ions

OH provenant de l'hydrolyse du sel jouent donc le rôle prépondérant. En solutions plus concentrées, les courbes ont une allure différente.

Dans $CO_3K_2$ le rendement ne dépend pratiquement pas de la densité de courant. Il décroît quand la température augmente au dessus de 20°. En solution très concentrée, il augmente aussi avec la concentration. Ceci ne s'explique qu'en admettant la formation intermédiaire de *percarbonate*.

Dans $CO_3HK$, au contraire, le rendement croît avec la température. Le percarbonate n'intervient donc pas. Au *p*H correspondant (environ 8), il est peu vraisemblable que $H_2O_2$ joue un rôle quelconque. Nous attribuerons donc ici l'oxydation à la simple décharge des ions $CO_3HN$.

On voit que le même phénomène s'explique par des mécanismes certainement différents dans les différents cas que nous avons étudiés, nouvel exemple de la complexité des processus anodiques.

R. Piontelli et G. Bianchi (Milan), *Etudes sur le polissage électrolytique*

Dans une série d'expériences on a étudié certains aspects du problème du mécanisme des processus de polissage électrolytique, et, en particulier: les rapports entre les conditions de polissage et les états de passivation; l'intervention des phénomènes de barrière.

On discute brièvement les résultats.

M. Pourbaix (Bruxelles), *Le Centre Belge d'Etude de Corrosion*

Organisation et activité du Centre Belge d'Etude de Corrosion, constitué en vue de lutter contre la corrosion par voie de recherches, de réalisations techniques et d'éducation.

L. Meunier (Mons, Belgique), *Sur la passivation chimique des métaux*

On peut passiver un métal soit par électrolyse en lui faisant subir un traitement anodique, soit par voie chimique en ajoutant à la solution un ion convenable, par exemple un oxydant énergique. Les deux méthodes sont formellement équivalentes. De plus, dans certaines conditions, le mécanisme de la passivation est le même dans les deux cas.

On étudie la passivation de différents métaux, initialement plongés dans une solution acide activante (acide chlorhydrique) à laquelle on ajoute progressivement un agent passivant (acide chromique). Pour celà, on mesure la variation du potentiel du métal en fonction de l'addition d'acide chromique. Les courbes obtenues sont équivalentes à des courbes densité de courant anodique-potentiel. De même que dans le cas de la passivation anodique, on montre qu'une teneur élevée en ions chlore dans la solution a pour effet:

1. d'exiger des quantités plus grandes d'oxydant pour obtenir la passivation;
2. de diminuer l'écart entre les valeurs du potentiel correspondant aux états actif et passivé.

En principe, on peut obtenir des variations périodiques du potentiel pour la teneur minimum en acide chromique qui réalise la passivation de l'électrode. En réalité, on n'obtient un régime oscillant que si certaines conditions d'expériences sont réalisées et, dans ce cas, on observe les oscillations pour différentes compositions de la solution. Nous avons étudié l'incidence de ce facteur sur la forme de l'onde de potentiel, ce qui nous a amené à reconnaître deux types principaux de périodicités. Nous avons également étudié les phénomènes transitoires qui précèdent le régime de fonctionnement périodique en enregistrant les variations du potentiel en fonction du temps.

M. Haïssinsky (Paris), *Les potentiels critiques des dépots électrolytiques à l'échelle des indicateurs radioactifs*

On décrit la méthode de mesure des potentiels critiques des dépôts obtenus par électrolyse à l'échelle des indicateurs radioactifs et conduisant à la formation de couches inférieures aux monomoléculaires ou de l'ordre de celles-ci. On donne les valeurs de ces potentiels pour les dépôts cathodiques, et parfois anodiques, de Bi, Pb, Po, Pa, At, Tc, Ag, Zn, et leurs variations éventuelles avec la concentration, la nature de l'électrode et le *p*H.

M. Haïssinsky (Paris), *Les potentiels électrochimiques du niobium, du tantale et du protactinium en solution fluorhydrique*

Le potentiel statique de l'électrode $Ta/TaF_7^{--}$ a été mesuré dans des conditions aussi proches que possible de la réversibilité. Il est plus difficile de déterminer le potentiel réversible de l'électrode $Nb/NbF_7^{--}$, dont on donne néanmoins une limite supérieure, probablement pas très éloignée de la valeur réelle. Par extrapolation de ces deux potentiels on évalue le potentiel de l'électrode $Pa/PaF_7^{--}$; dont la valeur approchée est confirmée par des mesures de déplacement.

M. Coursier (Paris), *Etude des propriétés réductrices de l'ion thiosulfurique au moyen des courbes de polarisation*

On a établi les courbes de polarisation anodique de $S_2O_3^{2-}$ en vue de voir dans quelle mesure elles permettent de prévoir les réactions d'oxydation de cet ion en solution.

L'influence de l'oxygène, en particulier celle des dernières traces a été étudiée.

Le «potentiel d'oxydation» établi par la méthode statique a été déterminé. La comparaison des deux méthodes d'étude permet d'apporter des éclaircissements à la fois sur l'influence de l'oxygène, les «potentiels-limites» et l'utilité des deux méthodes dans l'étude des propriétés des corps qui réagissent lentement.

Les courbes de polarisation du thiosulfate et de l'oxygène ne permettent pas de savoir s'il y aura réaction entre ces deux corps. Par contre la réduction du bleu de méthylène par les thiosulfates confirme l'utilité des potentiels obtenue par polarisation.

L. Meunier (Mons, Belgique), *Théorie des oscillations électrochimiques*

Les électrolyseurs peuvent devenir le siège d'oscillations électriques non-linéaires dans certaines circonstances de leur fonctionnement. La cause de ces oscillations est un phénomène physico-chimique périodique localisé sur l'une ou l'autre des électrodes. On sait également que plusieurs métaux peuvent se dissoudre périodiquement dans des milieux d'attaque convenables.

Le comportement de tous les systèmes électriques autooscillants peut être décrit mathématiquement par deux équations différentielles:

$$\frac{dx}{dt} = P(x, y); \qquad \frac{dy}{dt} = Q(x, y)$$

où $x$ et $y$ sont deux variables qui déterminent complètement l'état du système à un instant donné. La discussion des solutions de ces équations conduit à une distinction entre les points de fonctionnement statique stable et instable. Elle fait apparaître également des conditions de fonctionnement dynamique stable où le point représentatif $(x, y)$ de l'état du système décrit un cycle fermé; c'est le cas du fonctionnement oscillatoire.

On applique cette théorie aux systèmes électrochimiques en introduisant le minimum d'hypothèses relativement au mécanisme des réactions électrodiques de façon à lui conserver toute sa généralité.

On montre que l'obtention des périodicités implique la réalisation d'hétérogénéités superficielles sur l'électrode, variables dans le temps par suite de la formation de couples locaux en court-circuit. On discute quelques exemples intéressants à la lumière de cette théorie.

L. Meunier (Mons, Belgique) et P. Germain (Bruxelles), *Sur la distribution des équipotentielles dans les cuves d'électrolyse*

On décrit une méthode permettant de tracer sur du papier graphité le trajet des lignes de courant et des équipotentielles dans un modèle plan d'une cuve d'électrolyse.

On applique cette méthode à l'étude de quelques problèmes d'électrochimie:

1. Etude des perturbations de la distribution des équipotentielles dues à la présence d'un capillaire de Luggins-Haber.
2. Etude de la forme rationnelle d'une cellule d'électrolyse comportant une électrode horizontale et une électrode cylindrique verticale.
3. Etude de l'influence du ménisque sur la vitesse de dissolution anodique à la surface de l'électrolyte.

F. O. Koenig (Stanford, U. S. A.) *A Thermodynamic Analysis of the Volta Effect* (présenté par P. Van Rysselberghe)

The existing thermodynamic theory of the volta effect is revised and extended, chiefly by:

1. Including a discussion of the volta effect between metals and electrolyte solutions.
2. Including a discussion of variation of chemical composition.
3. Excluding certain assumptions introduced, to some extent tacitly, by previous authors.
4. Including a critical discussion of these assumptions.

The distinction is emphasized between the volta effect, and the electromotive force which is required to annul the field between the plates and is here called the «compensation effect». Equations are deduced for the change of each of these two effects with plate coordinate, pressure, volume, temperature and mole number. The equations for the change of compensation effect with mole number yield the thermodynamic interpretation of the surface potential. The volta law of tensions and the principle of the constancy of the electric potential over the surface of a uniform conductor are criticized.

D. C. Graham (Amherst, U. S. A.), *Studies on the Electrical Double Layer* (présenté par P. Van Rysselberghe)

The theory of the electrical double layer is discussed, with particular emphasis on those points for which the Stern theory is in need of modification. These are three in number as follows:

1. the distance of closest approach of anions is, in general, less than that of cations;
2. the specific adsorption potential $\varnothing$ is not independent of the polarization potential; and
3. there is no specific adsorption of either cations or anions when $\varnothing = 0$.

Arguments are advanced in support of the hypothesis that both cations and anions are not separated from the metallic surface by a solvent sheath at their distances of closest approach.

The «hump» in the differential capacity curves (with mercury) of chlorides, sulfates, nitrates, perchlorates and salts of certain other anions is attributed to van der Waals adsorption of the anion. It decreases with increasing anodic polarization.

The charge of the double layer on mercury in contact with certain representative aqueous solutions has been resolved into its component parts by an experimental method and a mode of calculation which depends principally upon the thermodynamic theory but also to a slight degree upon the kinetic theory of the double layer. The potential of the outer Helmholtz plane relative to the interior of the solution has been derived from these data for these same solutions and over a range of polarizing potentials.

Data have been presented showing the effect of temperature on the capacity of the double layer at a mercury-solution interface in one normal KCl.

New data have also been presented on the capacity of the double layer at a mercury-solution interface at 25 °C. when the solution in question was 1 n-KCl, 0,01 n-KCl, 0,001 n-KCl, 0,1 n-LiCl, 0,1 n-CsCl, and 0,1 n-$LaCl_3$.

J. Th. G. Overbeek et E. L. Mackor (Utrecht), *La double couche électrochimique entre l'iodure d'argent et les solutions aqueuses et acétoniques*

L'étude de la double couche est du plus grand intérêt non seulement pour l'électrochimie, mais aussi pour la chimie des colloïdes. C'est de ce dernier de vue, que de nombreuses recherches ont été effectuées à l'Université d'Utrecht par Kruyt et ses coopérateurs, surtout avec AgI comme objet d'étude. Récemment les recherches ont été reprises par J. A. W. van Laar et par E. L. Mackor.

L'on détermine l'adsorption à la surface AgI-solution aqueuse en fonction des concentrations. On traduit ses données sur l'adsorption en un mode d'expression plus «électrique» en admettant des relations simples entre l'adsorption de certains ions et la charge électrique de la surface, et entre la composition de la solution et la différence de potentiel entre AgI et solution.

Dans les cas les plus simples la différence de l'adsorption des ions $Ag^+$ et $I^-$ est identifiée avec la charge. La différence de potentiel entre les deux phases bien que inaccessible en valeur absolue est reproduite fidèlement par la force électromotrice de l'élément Pt/Ag/AgI/solution/KCl saturé/HgCl/Hg/Pt.

Le zéro de la charge, déterminé d'après différentes méthodes, est pris arbitrairement comme zéro de différence de potentiel.

La relation entre charge et potentiel est comparée aux théories de Gouy (double couche diffuse) et de Stern (condensateur moléculaire). Les expériences indiquent une capacité du condensateur moléculaire de l'ordre de 15 $\mu$ F/cm², mais fortement variable en fonction de la charge.

Une autre interprétation, en principe équivalente, est peut-être plus utile. Cette interprétation consiste en la supposition d'un condensateur moléculaire à capacité constante, combiné à un potentiel dipolaire (potentiel-X d'après Lange) variable. Cette variabilité est spécialement évidente dans l'addition de petites quantités d'acétone.

L'on conclut que l'étude de la double couche dans les suspensions colloïdales conduit à des informations semblables à celles obtenues de la courbe électrocapillaire du mercure, et qu'elle est applicable en principe à une grande diversité de substances.

R. Piontelli (Milan), *Considérations sur l'électrochimie des régions interphases*

On discute d'abord le problème de la définition des «tensions absolues» et les essais d'évaluation et de mesure des tensions mêmes.

On discute ensuite le problème des états non stationnaires en électrochimie et les principes des méthodes d'étude électrochimiques qui utilisent les états mêmes.

A. J. Rutgers et R. Swyngedouw (Gand), *Un dialyseur continuel efficace employé dans l'étude des potentiels de centrifugation*

Les recherches sur les potentiels de centrifugation demandent des solutions colloïdales concentrées. Une telle solution d'$As_2S_3$ peut être obtenue facilement, car elle peut être préparée d'As $(OH)_3$ et de $H_2S$, de sorte que toute dialyse est inutile. Cependant, si on veut étendre ces recherches à d'autres solutions colloïdales, la dialyse s'impose, car ces solutions doivent être préparées par double décomposition, de sorte que de l'électrolyte indifférent se produit, p. e.:

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3$$

Pour la dialyse d'un tel sol il faut compter 4 jours pour 1 ou 2 litres, c.-à-d. 1 mois environ pour 1 ou 2 litres d'un sol 7 fois concentré. Pour préparer 10 litres de sol concentré, ce qu'il faut pour une recherche profonde des potentiels de centrifugation, un travail 5 ou 10 mois est nécessaire.

Il était donc important de développer une méthode rapide de dialyse et de concentration. La méthode suivante satisfait à ces deux exigences:

La solution colloïdale est introduite dans un espace étroit qui se trouve entre deux surfaces cylindriques co-axiales; ces surfaces sont simplement des peaux de saucisson; des deux côtés se trouvent les électrodes, des cylindres co-axials en gaze de platine; le tout est monté sur un grand tube en pyrex; un autre tube en pyrex est glissé par-dessus; de cette manière, les chambres de lavage intérieure et extérieure sont formées; des tubes passant par l'intérieur du grand tube conduisent l'eau de lavage et la solution colloïdale à leurs chambres respectives, et par un autre tube la solution dialysée quitte l'appareil.

Cet appareil donne entière satisfaction pour les solutions colloïdales hydrophiles; dans les solutions colloïdales hydrophobes, un autre phénomène se produit: l'électro-décantation; ce phénomène peut être utilisé: Nous doublons l'appareil dans la direction de l'axe; la solution colloïdale est introduite à mi-hauteur, entre les deux dialyseurs; le liquide intermicellaire est tiré en haut, une solution colloïdale 7 fois concentrée en bas. Si on utilise un courant de 0,6 amp, on peut dialyser 250 cm³ par heure, ou 6 litres par jour, ce qui donne 0,6 litre de sol concentré par jour; pour 10 litres il faut 17 jours seulement.

A. J. Rutgers et G. Jacobs (Gand), *Potentiels de centrifugation dans des solutions colloïdales d'*$As_2S_3$

Les potentiels de centrifugation sont des différences de potentiel établis dans une solution colloïdale centrifugée; ils sont mesurés entre deux points dans la solution qui se trouvent à des distances différentes de l'axe de rotation. Ils sont donnés par la formule

$$V = \frac{DG}{6\pi\eta} \frac{nm'}{\sigma} \frac{\omega^2}{2} \left(R_2^2 - R_1^2\right)$$

où $D$ est la constante diélectrique de la solution, $\eta$ sa viscosité, $\sigma$ sa conductibilité électrique; $G$ le potentiel électrocinétique des particules colloïdales, $m'$ leur masse apparente, $n$ leur nombre par cm³ ($nm'$ est donc la densité apparente de la substance dispersée); $\omega$ désigne la vitesse angulaire de rotation, et $R_2$, $R_2$ sont les distances des deux points entre lesquels le potentiel $V$ est mesuré de l'axe de rotation. Des mesures de $V$ on peut donc calculer la valeur de $G$.

L'appareil est décrit, et les résultats, obtenus dans des solutions colloïdales d'$As_2S_3$, auxquelles des quantités d'électrolytes (KCl, $BaCl_2$, $Na_2SO_4$, $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$, $[Co(NH_3)_6Cl]Cl_2$, $Na_2S$ et HCl) ont été administrées, sont discutés.

P. Delahay (Louisiana, U.S.A.), *Mesure de la capacité différentielle de la couche double par les méthodes de la polarographie oscillographique* (présenté par P. Van Rysselberghe)

La différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule polarographique varie en fonction du temps suivant une onde en dent de scie. Les variations du courant traversant la cellule polarographique sont enregistrées en fonction du potentiel de l'électrode à goutte de mercure au moyen d'un oscillographe à rayons cathodiques. L'interprétation quantitative des résultats de mesures oscillographiques est discutée brièvement et quelques exemples d'application sont présentés. La méthode possède le grand avantage de permettre la détermination d'une courbe complète capacité différentielle-potentiel au cours d'une mesure unique.

P. Van Rysselberghe (Oregon, U.S.A.), *Exposé général d'introduction à la section du programme consacrée à la nomenclature et aux définitions de l'électrochimie*

Les préoccupations et travaux de la Commission de Nomenclature et Définitions du C.I.T.C.E. depuis la réunion de septembre 1950 sont présentés et discutés. Un certain nombre de recommandations sont faites au nom de la Commission et soumises à l'approbation du Comité.

E. Lange et K. Nagel (Erlangen), *Zur begrifflichen Unterscheidung einfacher und zweifacher Elektroden*

Der Inhalt erstreckte sich im wesentlichen auf Erläuterungen und Ergänzungen zu dem Bericht des Unterausschusses für Definitionen und Nomenklaturfragen, soweit es sich um die zweifache Elektrode handelt.

G. Valensi (Poitiers), *Bases thermodynamiques de la notion de pH*

La notion de $p$H se heurte à une grave difficulté théorique: celle de définir physiquement l'activité individuelle d'un ion (Harned). En réalité, les véritables constituants indépendants d'une solution ionisée sont les électrolytes et non pas les ions (Guggenheim). L'énergie libre s'exprime donc au moyen de potentiels chimiques d'espèces neutres, aisément reliables à leurs tensions de vapeur. Mais, même en solution infiniment diluée, la loi d'Henry n'est pas applicable. La forme limite à lui substituer résulte de données expérimentales diverses et d'une interprétation cinétique, extra-thermodynamique (G.N. Lewis). Elle permet d'exprimer l'énergie libre d'une solution ionique idéale au moyen de concentrations potentielles d'électrolytes, et par là, au moyen des concentrations réelles des ions présents. La validité de la loi d'action de masse, appliquée en termes de concentrations aux réactions ioniques d'un milieu idéal, s'en déduit rigoureusement. Si la solution n'est pas idéale, l'on peut encore introduire le coefficient d'activité de chaque électrolyte, mais il est impossible de le décomposer en un produit de facteurs respectivement caractéristiques de ses ions, sans faire une nouvelle convention. Le choix d'un électrolyte de référence permettrait ainsi de donner une signification relative aux coefficients individuels d'activité des ions. Il est en général omis en raison de son caractère arbitraire, car toute variation réelle d'une phase conductrice peut se traduire en produits d'activité, indépendants de ce choix. En discutant attentivement la nature des approximations impliquées par la méthode standard de détermination des $p$H (couplage d'électrode à hydrogène étudiée à électrode à calomel étalonnée avec interposition de pont de KCl saturé), il est montré que la convention implicitement faite n'est autre que la convention de MacInnès (électrolyte de référence KCl), mais que l'on ne peut ainsi obtenir que des valeurs approchées.

G. Valensi et G. Marrony (Poitiers), *Comparaison expérimentale de la technique ordinaire et d'une technique rigoureuse de détermination des pH*

Si l'on admet la définition précise du $p$H proposée dans la précédente communication (électrolyte de référence KCl), les mesures des forces électromotrices des deux piles réversibles *sans jonctions salines*

$$\left\{\begin{array}{l|l|l} H_2, Pt & \text{Milieu } X \\ & (+x\ KCl) & \underline{Hg_2Cl_2}, Hg \\ K\text{-amalgame} & \text{Milieu } X \\ & (+x\ KCl) & \underline{Hg_2Cl_2}, Hg \end{array}\right.$$

permettent d'obtenir rigoureusement cette quantité, après extrapolation à $x = 0$. Comparaison pour divers types de tampons des valeurs ainsi trouvées avec les valeurs antérieurement admises, effectivement vérifiées au moyen de la technique habituelle.

**Berner Chemische Gesellschaft, Chemische Gesellschaft Zürich und Basler Chemische Gesellschaft**

Sitzungen vom 11., 12. und 13. Dezember 1951

J. UNTERZAUCHER (Leverkusen), *Über die direkte Mikrosauerstoffbestimmung*

1904 haben HEMPEL und MARKERT auf Grundlage der Reduktion mit Kohle, d. h. über Kohlenoxyd, den Sauerstoff in organischen Körpern zu bestimmen versucht. Später arbeiteten WALKER, PATRIK und BOSWELL in der gleichen Richtung, aber erst 1938 gelang es SCHÜTZE, ein einfaches und brauchbares Verfahren auszuarbeiten. Danach wird die Substanz in reinen Stickstoffstrom verkrackt und die entstehenden Gase über auf 1000 °C erhitzten Kohlenstoff geleitet. Hierdurch wird der Sauerstoff der Substanz in CO überführt, welches mit $J_2O_5$ zu $CO_2$ oxydiert und durch Wägung bestimmt wird. Auf Grundlage dieser Halbmikromethode wurde eine blindwertfreie Mikromethode ausgearbeitet.

Die Substanz wird in sauerstofffreiem Stickstoff thermisch zersetzt und das entstehende Gasgemisch über konstant auf 1120 °C erhitzte Kohle geleitet, wobei der Sauerstoff in Kohlenoxyd übergeführt wird. Nach der Entfernung störender Begleitgase wird das CO mit $J_2O_5$ bei 120 °C zur Reaktion gebracht, wobei $CO_2$ und J entstehen. Das J wird in verdünntem NaOH aufgefangen und könnte direkt bestimmt werden. Durch das Multiplikationsverfahren von LEIPERT wird jedoch eine Versechsfachung der ursprünglichen Jodmenge und somit ein viel günstigeres Umrechnungsverhältnis erreicht. Das 1940 veröffentlichte Verfahren erlaubt eine sehr genaue Bestimmung des Sauerstoffgehaltes organischer Verbindungen und auch die Bestimmung von Sauerstoffspuren in sauerstofffreien Substanzen. Abb. 1 zeigt den Zusammenhang besser, als dies mit Worten zu schildern wäre.

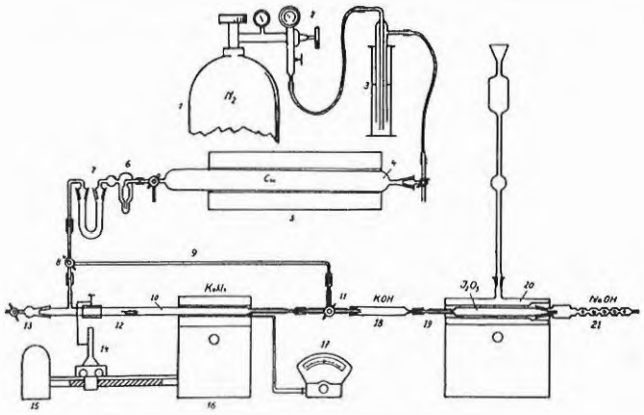


*Abb. 1.* Mikrosauerstoffapparatur

1 Stahlflasche mit Stickstoff
2 Reduzierventil
3 Druckregler mit Paraffinölfüllung
4 Reinigungsrohr mit glühendem Kupfer (500 °C)
5 Elektrischer Ofen
6 Blasenzähler mit Paraffinfüllung
7 U-Rohr, halb Natronasbest, halb $P_2O_5$–Bimsstein
8–11 Umkehrspülvorrichtung nach GYSEL. Diese ermöglicht es, das Transportgas während der Analyse von rechts nach links und während des Beschickens von links nach rechts durch das Reaktionsrohr 10 zu schicken. Auf diese Weise wird das Eindringen von Luft und von Feuchtigkeit in die Apparatur während des Auswechselns des Schiffchens verhindert
8+11 Dreiweghahne
12 Substanzschiffchen
13 Verschlußkappe mit Entlüftungshahn
14 beweglicher Brenner } zur Substanzverkrackung
15 Synchronmotor }
16 Kohlekontaktofen. In diesem Teil des Reaktionsrohres befindet sich eine 12 cm lange und 1 cm dicke Schicht Kohle in Hirsekorngröße
17 Millivoltmeter in Verbindung mit einem zwischen Reaktionsrohr und Heizrohr eingelegten Thermoelement. Diese Temperatur muß sehr genau eingehalten werden
18 Alkalirohr (KOH oder Natronasbest)
19 Oxydationsrohr, $J_2O_5$
20 Heizbad mit siedendem Eisessig (118 °C)
21 Absorptionsrohr, NaOH verdünnt

Die Titration des in 2 l absorbierten J erfolgt nach LEIPERT mit $Ni_2S_2O_3$.

Die Standardeinwaage für die Bestimmung von Konstitutionssauerstoff beträgt 3–5 mg Substanz, die Genauigkeit ± 0,2 %, die Dauer einer Analyse in Serie rund dreißig Minuten.

Versuche haben gezeigt, daß man auch mit Substanzeinwaagen von 0,3 mg noch brauchbare Resultate erhalten kann. In solchen Fällen titriert man mit 1/100 n-$Na_2S_2O_3$.

Bei Spurenbestimmungen von Verunreinigungen verwendet man Einwaagen von 20 mg und mehr. Die Genauigkeit beträgt in diesem Falle ± 2 %. Nach den Erfahrungen des Vortragenden stört die Anwesenheit von Chlor die Sauerstoffbestimmung nicht. Auch bei Anwesenheit von Schwefel bekommt man richtige O-Werte, aber Störungen bei Weiterbenutzung der Apparatur. Fluor und Phosphor stören sehr und müssen vermieden werden. Über das Verhalten von Arsen und von Quecksilber fehlt es noch an Erfahrungen.

*Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen*

Die Substanz wird im Luftstrom über Kupferoxyd zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, und sodann wird der überschüssige Sauerstoff mit glühendem Kupfer herausgenommen. Ferner hält man das gebildete Wasser vorläufig durch eine kalte Schicht von entwässertem Chlorbarium zurück. Es bleibt ein Gemisch von Luftstickstoff und Kohlensäure. In diesem wird der Sauerstoffgehalt nach der vorstehenden Methode bestimmt und auf C umgerechnet. Zum Schluß wird dann das Wasser aus der Chlorbariumschicht durch Erhitzen ausgetrieben und auch dieses der Sauerstoffbestimmung unterworfen. Die Apparatur ist, wie Abb. 2 zeigt, eine Kombination der Mikroverbrennungsapparatur und der Sauerstoffbestimmungsapparatur.

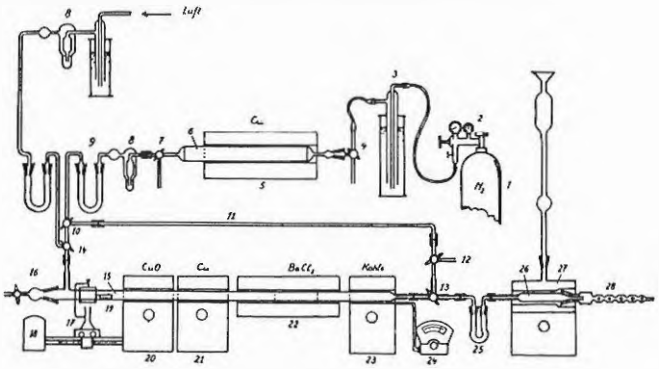


*Abb. 2.* Apparatur zur jodometrischen C–H-Bestimmung

Das Umrechnungsverhältnis ist außerordentlich günstig:

1 mg C = 19198 ml 0,02 n-$Na_2S_2O_3$
1 mg H = 59,52 ml 0,02 n-$Na_2S_2O_3$

*Stickstoffbestimmungen*

Die klassische Methode von DUMAS ergibt bei schwerverbrennlichen Substanzen zu niedrige N-Werte, wogegen die KJELDAHL-Methode für bestimmte Körper überhaupt nicht brauchbar ist. Beide Methoden wurden abgeändert.

*Mikro*-DUMAS. Die in einem Platinschiffchen eingewogene Substanz wird zum Unterschied zur bisherigen Methodik in einem feuchten, sauerstoffhaltigen $CO_2$-Strom über Kupferoxyd verbrannt. Hierdurch wird die Entstehung schwer verbrennlicher stickstoffhaltiger Kohle vermieden. Aus dem Gas-

strom wird dann der überschüssige Sauerstoff durch glühendes Kupfer herausgenommen. Der entbundene Stickstoff wird wie bisher im Azotometer über Kalilauge aufgefangen und aus dem Volumen bestimmt. Als Kohlensäureentwickler dient eine Thermosflasche mit Trockeneis. Man leitet das reine $CO_2$ durch eine Waschflasche mit ca. 30 % $H_2O_2$, welchem zur Aktivierung etwas Platin beigefügt ist. Der Feuchtigkeitsgehalt begünstigt den Verbrennungsprozeß; der Sauerstoff dient einerseits zur Verbrennung, andererseits zur Regenerierung des reduzierten Kupferoxydes. Diese Regenerierung erspart das Neufüllen des Verbrennungsrohres nach jeder Bestimmung. Eine Umkehrspülvorrichtung ermöglicht die Einführung der Substanz in einem Platinschiffchen. Das sonst übliche Mischen mit Kupferoxyd fällt weg. Die ganze Apparatur inklusive des Azotometers bleibt während einer Serie von Bestimmungen verbunden, statt wie bisher nach jeder einzelnen Analyse auseinandergenommen zu werden. – Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm$ 0,2 % absolut, die Analysendauer in Serie rund 25 Minuten.

*Mikro*-KJELDAHL. Die klassische KJELDAHL-Methode versagt bei Nitro-Azo-Azoxy-Körpern und bei gewissen heterozyklischen Substanzen, welche bei der Zersetzung mit kochender konzentrierter Schwefelsäure neben Ammoniak freien Stickstoff ergeben. ZINNEKE (Leverkusen) hat zunächst versucht, diesen freien Stickstoff aufzufangen und getrennt zu bestimmen. Erst vor kurzem ist es gelungen, durch Zugabe von etwas Platinmohr zur eingewogenen Substanz den gesamten Stickstoff in elementarer Form zu erhalten und im Azotometer zu messen. – Aufschlußdauer je nach der Substanz 10–60 Minuten. Mittlere Dauer der Bestimmung in Serie 35 Minuten.

Beide Verfahren gestatten die Bestimmung des Stickstoffes in organischen und in anorganischen Verbindungen. Bei Substanzen, die sich wegen ihrer Flüchtigkeit dem Aufschluß mit Schwefelsäure entziehen, versagt die Mikro-KIELDAHL-Methode.

E. HERZOG

## Associations des anciens élèves E. P. U. L. et E. P. F. et Société des Ingénieurs et Architectes, Lausanne

18 janvier 1952

CH. HÆNNY (Laboratoire de chimie physique et Recherches, Lausanne), *Industrie et énergie nucléaires*

La physique nucléaire qui est née en 1896 par la découverte de la radioactivité, a donné naissance depuis 1940 à une industrie assez considérable qui comprend la construction des appareils de mesure de la radioactivité, la préparation des matières premières pour les réactions nucléaires à grande échelle, la construction des dispositifs nécessaires à l'accomplissement de ces réactions (piles, réacteurs atomiques ou nucléaires), la fabrication des corps radioactifs ou radioéléments, l'utilisation de ceux-ci, et la mise en œuvre de l'énergie nucléaire libérée. Il est nécessaire pour comprendre les avantages et les limites de cette nouvelle industrie, de connaître sommairement tout au moins la nature de la fission, et les diverses conditions de sa réalisation massive, c'est-à-dire les conditions de developpement de la réaction nucléaire en chaîne.

Les fissions se propagent par l'intermédiaire des neutrons dans la matière fissile (ou fissionable). Elles engendrent des corps radioactifs, des neutrons, des radiations gamma et de l'énergie utilisable particulièrement sous la forme d'énergie thermique. Les radioéléments formés de cette manière, constituent ce que l'on pourrait appeler des «cendres». Une industrie chimique toute nouvelle, basée sur la chimie des radioéléments, sépare les divers radioéléments dans des installations manœuvrées à distance au travers d'écrans suffisamment épais qui servent de protection contre les radiations très intenses.

Deux types de réacteurs ont été considérés; les réacteurs à Uranium naturel utilisant les neutrons lents et un modérateur. La masse critique globale nécessaire au déclenchement de la réaction en chaîne est de plusieurs dizaines de tonnes, et par suite ce réacteur ne peut être utilisé que pour des installations fixes. Les constructions réalisées sur cette base aux Etats-Unis, en Angleterre et en France sont d'autant plus onéreuses que la puissance disponible est plus élevée.

Un des derniers réacteurs de ce type réalisé est celui de Brookhaven capable de fournir 30000 kW a couté 25 millions de dollars. Il est évident qu'il s'agit là du prix de l'un des prototypes les plus récents.

D'autres réacteurs peuvent être basés sur l'emploi de matières fissiles préparées à l'aide de l'Uranium naturel ou du Thorium. Les conditions de fonctionnement toutes différentes des premières, permettent d'atteindre beaucoup plus facilement les dimensions critiques d'où un certain nombre de possibilités d'emploi comme générateur d'énergie.

Une revue rapide a été faite des diverses applications actuelles des radioéléments. Les avantages techniques découlant de l'emploi de l'énergie nucléaire ont été discutés, et pour finir des considérations relatives aux réserves d'Uranium exploitables dans la croûte terrestre ont été indiquées.

S'il est difficile en ce moment de mettre l'énergie nucléaire en compétition avec les autres sources d'énergie (charbon, pétrole, gaz naturel, celle fournie par chutes d'eau) pour la plupart des usages habituels, il convient de tenir compte des résultats qui peuvent découler d'une prospection intensive, de l'amélioration des techniques industrielles d'extraction des matières fissiles, et des possibilités que peut nous réserver la science très jeune qu'est la physique nucléaire.

Autoréféré

## Chemische Gesellschaft in Zürich

Sitzung vom 30. Januar 1952

H. KUHN (Basel), *Chemische Bindung und Zustände von Elektronen in Molekülen*

Das Zustandekommen stabiler Atomverknüpfungen kann auf Grund der Quantentheorie im Prinzip gedeutet, d. h. auf die wenigen Postulate dieser Theorie zurückgeführt werden[1]. Die für ein Verständnis von Zustandekommen und Eigenschaften stabiler Atome und Moleküle wesentlichen Postulate der Quantentheorie sind in den Begriffen der Wellen-Partikel-Dualität von Elektronen, des Variationsprinzips, des PAULI-Prinzips und der Orthogonalitätsrelation enthalten.

Die *Wellen-Partikel-Dualität* konnte auf Grund von Interferenzversuchen mit Elektronen nachgewiesen werden; um die Ergebnisse solcher Versuche zu deuten, mußte man annehmen, daß Elektronen der Masse $m$ und der Geschwindigkeit $v$ das Verhalten von Wellen der Wellenlänge $\lambda = h/(mv)$ (Beziehung von DE BROGLIE) zeigen und daß die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an einer bestimmten Stelle anzutreffen, proportional ist dem Quadrat der Amplitude, welche die so postulierte Elektronenwelle an der betrachteten Stelle besitzt.

In Atomen und Molekülen bilden sich zum Teil kompliziert gestaltete stehende Elektronenwellen aus. Um das Zustandekommen stehender Elektronenwellen einfacherer Art zu untersuchen, betrachten wir zunächst ein Elektron, das im Innern eines würfelförmigen Hohlraums eingeschlossen sei. Ein solches Elektron kann nicht beliebige, sondern nur ganz bestimmte Werte der Energie annehmen; es kann sich also nur in ganz bestimmten stationären Zuständen aufhalten. Die Einstellung jedes stationären Zustandes ist mit der Ausbildung stehender Materiewellen verknüpft, und die einzelnen Zustände sind den stationären Schwingungszuständen einer gespannten Saite in gewisser Beziehung analog. Im energieärmsten Zustand, den das betrachtete Elektron annehmen kann, erstreckt sich über jede der drei Kantenrichtungen des Würfelkastens je eine Halbwelle. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist an der Stelle der Maximalamplitude der Materiewelle, also in der

[1] Siehe z. B. H. EYRING, J. WALTER, G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons., Inc., New York 1944.

Mitte des Kastens, besonders groß und nimmt gegen die Kastenwände hin allmählich auf den Wert null ab.

In ähnlicher Weise wie im beschriebenen Fall lassen sich die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen der einzelnen Elektronen (Elektronenwolken) in Atomen und Molekülen auffinden, wobei als weitere Vorschrift der Quantentheorie das *Variationsprinzip* zusätzlich zugrunde gelegt werden muß.

Betrachten wir den besonders einfachen Fall des Wasserstoffatoms. Man kann sich zunächst vorstellen, daß die Wolke des Elektrons dieses Atoms eine frei nach Phantasie gewählte einfachere oder kompliziertere Gestalt besitzt. Es sind beliebig viele verschiedene Phantasie-Wasserstoffatome denkbar, und jedem dieser Phantasiesysteme kann eine bestimmte Energie (Summe aus kinetischer und potentieller, d. h. COULOMBscher Energie) zugeordnet werden, die das betreffende System hätte, wenn es tatsächlich physikalisch verwirklicht werden könnte. Das Variationsprinzip sagt nun aus, daß von allen denkbaren Gestalten der Elektronenwolke die tatsächlich physikalisch realisierte Wolke dadurch ausgezeichnet ist, daß dieser Wolke der kleinste Wert der Energie zugeordnet werden muß. Auf Grund dieses Prinzips ergibt sich ein Verfahren zur angenäherten Ermittlung der tatsächlich physikalisch realisierten Gestalt der Wolke des betrachteten Elektrons: aus einer Anzahl möglichst geschickt gewählter Phantasiewolken sucht man sich diejenige aus, welcher der kleinste Wert der Energie zuzuordnen ist. Nach dem Variationsprinzip unterscheidet sich dann die so herausgefundene Wolke von allen betrachteten am wenigsten von der tatsächlich physikalisch realisierten Wolke, und man darf offenbar annehmen, daß sie eine brauchbare Näherung für die tatsächlich physikalisch realisierte Wolke des Elektrons darstellt. Das angedeutete Näherungsverfahren (die Variationsmethode) wird bei praktisch genommen allen Anwendungen der Quantentheorie auf chemische Probleme benützt.

Im Falle des Wasserstoffatoms findet man auf Grund dieses Verfahrens, daß die Wolke des Elektrons näherungsweise dieselbe Gestalt besitzt wie die oben erwähnte Wolke eines Elektrons, das im Innern eines würfelförmigen Hohlraums (Kantenlänge 3,8 Å) eingeschlossen ist und das sich im energieärmsten Quantenzustand befindet. Der Wasserstoffkern, den man sich in der Mitte dieses Würfels vorzustellen hat, ist demgemäß in der schneeballähnlichen Wolke des Elektrons eingebettet.

Ähnlich wie im betrachteten Fall gelangt man zu einer Deutung des Zustandekommens der einfachsten chemischen Verbindung, des Wasserstoffmolekülions, das aus zwei Wasserstoffkernen und einem Elektron besteht. Die beiden Kerne werden durch das Elektron aneinander gehalten. Es zeigt sich[2], daß die Wolke des Elektrons des Wasserstoffmolekülions durch die Wolke eines Elektrons approximiert werden kann, das im Innern eines quaderförmigen Hohlraums (Länge 4 Å, Breite und Höhe je 3 Å) eingeschlossen ist und sich im energieärmsten Quantenzustand befindet. Die beiden Wasserstoffkerne hat man sich auf der Längsachse des Quaderkastens symmetrisch in bezug auf die Kastenmitte angeordnet vorzustellen (gegenseitiger Abstand 1,5 Å). Um das so sich ergebende Modell des Wasserstoffmolekülions in ein Wasserstoffatom und einen davon isoliert gedachten Kern zu verwandeln (das Gebilde zu zerreißen), muß eine Energie von 51 kcal/mol aufgewendet werden. Es ist also verständlich, daß das Wasserstoffmolekülion ein relativ stabiles Gebilde, eine Verbindung, darstellt. Die experimentellen Werte von Kernabstand bzw. Bindungsenergie sind 1,06 Å bzw. 61 kcal/mol.

In ähnlicher Weise hat man sich das Zustandekommen komplizierterer Moleküle vorzustellen, welche Mehrelektronensysteme darstellen. Zur Behandlung solcher Systeme sind neben den oben betrachteten Grundannahmen der Quantentheorie weitere solche Annahmen zugrunde zu legen (das PAULI-*Prinzip* und die *Orthogonalitätsrelation*). Dabei zeigt sich, daß die Bildung einer $\sigma$-Bindung (der Bindungsart, welche der Chemiker durch einen Einfachbindungsstrich oder durch den einen Strich im Doppelbindungssymbol darstellt) durch den bekannten Begriff der Überlappung formal umschrieben werden kann[3]: in den ungebundenen Atomen besitzen die einzelnen Elektronen atomare Elektronenwolken bestimmter Gestalt. Werden nun zwei Atome durch eine $\sigma$-Bindung verknüpft, so bilden die beiden Bindungselektronen eine Wolke, die so gestaltet ist, daß sie durch Überlappung und Verschmelzen der beiden atomaren Wolken entstanden gedacht werden kann. Rein formal ausgedrückt kommt daher die $\sigma$-Bindung durch Überlappung der atomaren Elektronenwolken der beiden Bindungspartner zustande.

Ein Verhalten besonderer Art zeigen die durch den zweiten Bindungsstrich des Doppelbindungssymbols dargestellten Elektronen ($\pi$-Elektronen), die für die charakteristischen Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen verantwortlich sind. Im Falle eines Moleküls, das ein System konjugierter Doppelbindungen oder ein mesomeres System enthält, sind die Wolken der $\pi$-Elektronen über das gesamte ungesättigte System ausgebreitet. Diese Wolken können durch Phantasiewolken verschiedener Art approximiert werden. Am häufigsten sind Kombinationen von atomaren Elektronenwellenfunktionen als geschickt gewählte Phantasiewolken verwendet worden (*bond-orbital*-Methode und *molecular-orbital*-Methode[1]. Ein anderer Weg besteht nun darin, die $\pi$-Elektronenwolken durch Wolken von Elektronen zu approximieren, die man sich in einem Zickzackkasten von rechteckigem Querschnitt eingesperrt denkt, der sich dem ungesättigten System entlang erstreckt. Die interessierenden Zustände von Elektronen in einem solchen Zickzackkasten können in einfacher Weise ermittelt werden, da sie in qualitativer und in quantitativer Hinsicht den Schwingungszuständen einer Saite entsprechen, die man sich über das Molekülgerüst hinweggespannt vorstellen kann[4]. Erstreckt sich das ungesättigte System über mehrere Äste eines Moleküls (wie etwa im Falle des Guanidiniumions, des Fulvens oder des Naphtalins), so stehen die einzelnen $\pi$-Elektronenzustände in Analogie zu den stationären Schwingungszuständen einer entsprechend verzweigten Saite[5].

Die gewonnenen Ergebnisse über die Gestalt der Wolken der verschiedenen $\pi$-Elektronen und über die Energie der einzelnen $\pi$-Elektronenzustände werden an der Erfahrung bestätigt. Insbesondere zeigt sich, daß Lage und Intensität der Absorptionsbanden ungesättigter Verbindungen (welche in empfindlicher Weise vom Zustand der $\pi$-Elektronen abhängen) auf Grund der angedeuteten Vorstellungen ermittelt werden können und daß die erhaltenen Ergebnisse in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen[6]. Autoreferat

[2] H. KUHN und W. HUBER, Helv. Chim. Acta *35*, 1155 (1952). Eine exakte quantenmechanische Behandlung des Wasserstoffmolekülions ist bereits von Ø. BURRAU, Det. Kgl. Danske Vid. Selskab. *7*, 1 (1927), gegeben worden.

[3] Siehe insbesondere L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca 1939.

[4] H. KUHN, R. STUPP und W. HUBER, Chimia *5*, 107 (1951).

[5] H. KUHN, Z. Elektrochem. *55*, 220 (1951); Helv. Chim. Acta *32*, 2247 (1949).

[6] H. KUHN, Chimia *4*, 203 (1950), siehe dort weitere Literatur; ferner Helv. Chim. Acta *34*, 1309, 2371 (1951).

## Extraits Referate Relazioni

(Dr. Cu. Schweizer zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

### Allgemeine chemische Technik
### Technique chimique générale

66.002.68... *Symposium über industrielle Abwässer.* Ind. Eng. Chem. *44*, 467–552 (1952). – Die meisten der hier zusammengestellten 18 Artikel befassen sich mit den industriellen Abwässern der Industrie, von den Antibiotika bis zur Gerberei. Die übrigen behandeln das Abwasserproblem der chemischen Industrie Englands, die Entfärbung, Metall- und Schwefelsäurerückgewinnung aus verbrauchten Metallbeizen, Behandlung plutoniumhaltiger Abwässer und die bakteriologische Produktion von Methan. Sonderdrucke dieses Symposiums können vom Reprint Department, American Chemical Society, 1155 Sixteenth St., N. W., Washington 6, D. C., U. S. A., zum Preise von 75 amerikanischen Cents bezogen werden. C. S.

### Allgemeine anorganische Industrien
### Industries inorganiques générales

661.96... *Fabrication de l'hydrogène à partir du gaz naturel.* M. Patry, Chim. et Ind. *67*, 399–409 (1952). – La fabrication de l'hydrogène à partir du méthane peut se faire soit par dissociation thermique du méthane ($CH_4 = C + 2H_2 - 17{,}87$ kcal), soit par conversion. La deuxième méthode est beaucoup plus importante que la première. Il existe en principe trois procédés de conversion du méthane en hydrogène et oxyde de carbone: par la vapeur d'eau ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 - 49{,}28$ kcal), par le gaz carbonique ($CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 - 59{,}12$ kcal) et par l'oxygène ($CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + 8{,}5$ kcal). La dernière équation n'est qu'une représentation schématique d'une série de réactions. Le gaz carbonique n'est signalé que comme agent intermédiaire de conversion dans les installations fonctionnant à l'oxygène et à l'air. Industriellement, c'est le procédé de conversion continue à la vapeur d'eau, réalisé dans des faisceaux tubulaires en acier spécial remplis de catalysateur de nickel et chauffés par l'extérieur, qui est utilisé dans le plus grand nombre d'installations. Ce n'est que récemment que la conversion continue à l'oxygène, qui évite l'emploi d'aciers spéciaux, concurrence sérieusement le procédé à la vapeur. Ce procédé semble être le plus séduisant. Le chauffage interne lui confère un rendement thermique exceptionnel. La possibilité d'utiliser des fours en matériaux réfractaires élimine tous les aléas de l'emploi des aciers spéciaux et diminue l'importance des investissements. Son inconvenient est évidemment le prix élevé de l'oxygène et de l'appareillage correspondant. Lorsque l'oxygène existe dans l'usine comme gaz résiduel (électrolyse, colonne de liquéfaction pour traitement des gaz de fours, etc.), le problème se trouve résolu et le procédé à l'oxygène est incontestablement le meilleur. Lorsqu'il faut fabriquer l'oxygène spécialement, le choix de ce procédé dépend des conditions particulières de l'usine, spécialement des prix comparés de l'énergie électrique et du gaz naturel. C. S.

666.9... *Abdichtung der Dilatationsfugen in Betonkonstruktionen.* P. Westbroek, Kautschuk-Anwendungen *1*, 122–4 (1951). – Im Hoch-, Tief- und Brückenbau muß beim Entwurf großer Eisenbetonkonstruktionen dem Schwinden und den Temperaturänderungen des Materials Rechnung getragen werden. Bisher wurden in die Dilatationsfugen Kupferplatten eingemauert. Diese werden von den im Grundwasser und im Beton enthaltenen Chemikalien nicht angegriffen und sind außerdem sehr biegsam. Die Abdichtung mit Kupferplatten ist jedoch nur so lange zufriedenstellend, als es sich um Verschiebungen senkrecht zur Falte handelt. Bei Verschiebungen in vertikaler Richtung wegen Bodensenkungen haben sich Abdichtungen mit Kautschukfugenplatten besser bewährt. Diese sind weniger empfindlich als Kupferplatten und halten eine viel rauhere Behandlung aus. C. S.

666.9... *Chlorkautschukfarben für Betonkonstruktionen.* Kautschuk-Anwendungen *1*, 147 (1951). – Farbanstriche von Beton bieten Schwierigkeiten, die darauf zurückzuführen sind, daß die meisten Farben durch die alkalischen Bestandteile des Materials zerstört werden. Man kann diese alkalischen Bestandteile durch eine teure Vorbehandlung unwirksam machen. Viel einfacher und billiger ist es aber, die Farbe mit einem alkalifesten Bindemittel, wie Chlorkautschuk, herzustellen. C. S.

### Metallurgie / Métallurgie

669.3... *Schwammartiges Kupfer hoher Reinheit aus verbrauchten Beizen der Kupfer- und Messingindustrie.* R. L. Rushen und G. W. Blum, Ind. Eng. Chem. *44*, 660–4 (1952). – Zur Wiedergewinnung des Kupfers aus den verbrauchten Metallbeizen der Kupfer- und Messingindustrie wird die Umsetzung mit Zink vorgeschlagen:

$$CuSO_4 \text{ (Lösung)} + Zn \xrightarrow{H_2SO_4} ZnSO_4 \text{ (Lösung)} + Cu$$

Gleichzeitig wirkt die Säure natürlich auch auf das Zink ein, unter Bildung von Wasserstoff, dessen feine Bläschen dem abgeschiedenen Kupfer eine schwammartige Beschaffenheit geben. Dieses schwammartige Kupfer eignet sich als Katalysator. C. S.

### Allgemeine organische Industrien
### Industries inorganiques générales

662.71... *La composition du bois et les rendements de l'hydrolyse.* E. Rosen, Chim. et Ind. 67, 415–22 (1952). – On sait que la réaction chimique essentielle dans l'hydrolyse du bois est celle de l'addition d'eau à la cellulose sous l'influence d'un catalysateur acide pour former le glucose. Ce dernier temps, on porte un intérêt particulier également à l'hydrolyse des pentosanes avec formation de pentoses (xylose ou arabinose). Cette transformation est accompagnée d'une part des réactions de polymerisation fournissant des matières humiques et des lignines secondaires de composition mal définie, d'autre part de la conversion des pentoses en furfurol:

$$C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3H_2O$$

L'aptitude du furfurol à se polymériser facilement et à se combiner à d'autres produits de destruction de l'hydrolysat cellulosique oblige à le soustraire au plus vite du milieu hydrolytique par entrainement à la vapeur d'eau. Les pentosanes du bois ne sont pas les seuls corps qui fournissent du furfurol. Les hémicelluloses contiennent en général une faible proportion d'acides hexuroniques de la formule générale $C_6H_8O_6$, se décomposant facilement pendant l'hydrolyse acide en furfurol, acide carbonique et eau. Une réaction identique a lieu avec les pectines, dont on trouve 1 à 1,8 % dans le bois. Les réactions concomitantes de l'hydrolyse principale conduisent aussi à la formation d'autres produits volatils que le furfurol, dont la source est moins certaine. L'origine des acides acétique et formique, par exemple, est souvent attribuée aux groupes acétyle et formyle de la lignine, mais ils se forment également par destruction des sucres, comme l'acide formique par scission de l'hydroxyméthylfurfurol intermédiaire. Il y a également un peu d'acide acétique préformé par la nature dans le bois et plus particulièrement dans les bois feuillus. Des réactions aux dépens des groupes méthoxyle, liés principalement

à la lignine, fournissent aussi du méthanol, mélangé à un peu d'acétone et d'acétate et de formiate de méthyle. Les pectines des bois, qui sont des ésters méthyliques de l'acide pectique, donnent également du méthanol. L'origine des traces d'aldéhyde formique peut être attribuée aux groupements dioxyméthylène de la lignine. Ce sont les têtes de distillation du furfurol brut qui contiennent l'ensemble de ces corps volatils appelés commercialement «méthylène»; leur mélange se compose d'environ 80 % de méthanol, 10 à 15 % d'acétone, le reste étant des esters et des aldéhydes formiques et acétiques. Les rendements de l'hydrolyse sont variables avec l'origine et l'âge du bois; la sciure d'une bois fraîchement coupé donne généralement des rendements plus élevés en sucres et en furfurol que la sciure d'un bois séché. Ceci provient probablement de quelques changements chimiques pendant le séchage et des modifications dans la texture même du bois, qui ont leur influence sur la facilité de la diffusion de la solution hydrolysante. C.S.

661.72... *Über die* Guerbetsche *Reaktion und ihre technische Bedeutung.* H. Machemer, Angew. Chem. *64*, 213–20 (1952). – Höhermolekulare Isoalkohole werden durch alkalische Kondensation von niedermolekularen Alkoholen erhalten. Eine erhebliche Verbesserung dieser Alkoholkondensation in flüssiger Phase ließ sich durch Zugabe katalytisch wirkender Metalle, wie Kupfer, Nickel oder Metallegierungen, durch kontinuierliche Abdestillation des Reaktionswassers, Zusatz von Schleppmitteln und Rückführung der wasserunlöslichen Destillationsanteile in das Umsetzungsgemisch erreichen. Bei Verwendung von Mischungen entsprechend 15 Mol n-Hexanol-(-1), 1 Mol Natriumhexylat und 0,1 % Raney-Nickel ließ sich der Umsatz auf etwa 50 % und die Ausbeute an einfach kettenverzweigtem, dimolekularem Alkohol [2-Butyl-octanol (-1)] bei untergeordneter Capronsäurebildung bis auf 80 % der aus dem Alkohol theoretisch erhältlichen Mengen steigern. Hierdurch dürfte die Reaktion technische Bedeutung erlangt haben. Aus Vorlauffettalkoholen wurden auf diese Weise höhermolekulare Alkohole hergestellt, deren wasserlösliche Derivate wertvolle oberflächenaktive Eigenschaften besitzen. Die Kondensationsprodukte haben mit den sogenannten «Oxoalkoholen» und «Isobutylölen» die charakteristische α-Kettenverzweigung gemein. C.S.

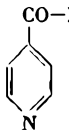
662.75... *Katalytische Oxydation in der Dampfphase einiger* $C_4$*-Kohlenwasserstoffe.* R.H. Breton et al., Ind. Eng. Chem. *44*, 594–603 (1952). – Obschon die katalytische Oxydation von Kohlenwasserstoffen in Dampfphase wirtschaftlich interessant ist, wurden bisher auf diese Weise verhältnismäßig wenig Kohlenwasserstoffe in technischem Maßstab oxydiert. Von den bereits verwirklichten industriellen Anwendungen seien hier nur die Oxydation von Naphtalin und o-Xylol zu Phtalsäureanhydrid, von Benzol zu Maleinsäure und Äthylen zu Äthylenoxyd erwähnt. Während die Oxydation von Äthylen mit Luft in Gegenwart eines Silberoxydkatalysators gute Ausbeuten gibt, ist dies mit $C_4$-Kohlenwasserstoffen nicht der Fall. Hier ist ein Vanadiumpentoxydkatalysator vorzuziehen, unter dessen Einwirkung 1,3-Butadien in Maleinsäure, Formaldehyd und Glyoxal, 1-Buten und 2-Buten außerdem noch in Acetaldehyd, Essigsäure und Methylvinylketon umgesetzt werden. Diese Produkte werden in geringer Menge auch mit n-Butan erhalten, möglicherweise mit Ausnahme von Methylvinylketon. Die Oxydation von Isobutylen führt zu Essigsäure, α-Methylacrolein und Formaldehyd. C.S.

665.51... *Hydrierung von Schieferölen.* W.M. Smith et al., Ind. Eng. Chem. *44*, 586–9 (1952). – Das aus Kohlenschiefer durch Destillation gewonnene Schieferöl (engl. *shale oil*) kann durch Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart einer ruhenden Kontaktmasse aus Nickelsulfid und Wolframsulfid in ein synthetisches Rohöl übergeführt werden, welches sich wie rohes Erdöl in den üblichen Apparaturen aufarbeiten läßt. Diese Hydrierung bezweckt namentlich die Entfernung der Stickstoff- und Schwefelverunreinigungen. Gegenüber unbehandeltem Schieferöl sind solche hydrierte Schieferöle leichter und mit weniger Verlusten zu reinigen. C.S.

665.54... *Phtalocyanin als Schmiermittelzusatz.* V.G. Fitzsimmons et al., Ind. Eng. Chem. *44*, 556–63 (1952). – Sowohl für Produkte der Erdölraffinerie als auch für synthetische Schmiermittel sind die aus der Färberei bekannten Phtalocyaninpigmente geeignete Gelierungszusätze, welche die Zersetzungstemperatur sowohl gegenüber den gewöhnlichen als auch gegenüber den Siliconschmiermitteln, welche diese Zusätze nicht enthalten, ganz bedeutend erhöhen. Dies ist ganz besonders bei Elektromotoren wichtig, deren Wicklungen mit Siliconharzen isoliert sind und die deshalb auch ihrerseits Temperaturen über 200 °C ertragen. C.S.

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

615.31... *Orientierung über das Antituberculoticum Rimifon «Roche».* B. Fust, Schweiz. med. Wschr. *82*, 333–5 (1952). – Ausgehend von der bekannten antituberkulösen Wirkung des Nicotinsäureamids wurde das «*Rimifon Roche*» (s. Chimia 6, 86, 1952) gefunden, das Isonicotinylhydrazin folgender Konstitution:




Die außerordentlich günstigen Ergebnisse der Versuche an tuberkulösen Laboratoriumstieren rechtfertigen seine klinische Erprobung. Zunächst wurden ausnahmslos Patienten mit doppelseitiger käsiger Pneumonie, positivem Sputumbefund und hochgradiger Asthenie (Schwäche) behandelt, deren Zustand hoffnungslos erschien und durch längere Kuren mit Streptomycin und p-Aminosalicylsäure kaum oder nicht mehr beeinflußt werden konnte. Diese Vorprüfungen ergaben generell ebenfalls ungewöhnlich günstige Resultate. So wurden febrile Kranke in wenigen Tagen fieberfrei, ohne daß Rimifon etwa nur eine bloße antipyretische Wirkung entfaltet. In den meisten Fällen wird eine erhebliche Besserung des Allgemeinzustandes beobachtet. Appetit und damit das Gewicht nehmen erstaunlich zu. Der Hustenreiz wird gelindert und Tuberkelbazillen lassen sich nach einiger Zeit weder im Sputum noch im Magensaft nachweisen. Die Nebenwirkungen sind relativ selten und flüchtig und werden von den amerikanischen Klinikern als harmlos beurteilt. Die systematische Erprobung des Rimifon wird in großem Maßstab, in der Schweiz unter der Ägide der Gesellschaft der Schweizerischen Tuberkulosearzte, fortgesetzt. C.S.

615.32... *Sur la biosynthèse du β-carotène par Phycomyces cultivé sur un milieu contenant de l'acétate de sodium comme unique source de carbone.* W.H. Schopfer et E.C. Grob, Experientia *8*, 140 (1952). – Avec le *Phycomyces* examiné, le taux relatif en carotène est particulièrement élevé dans les thalles provenant des milieux à acétate de sodium et nitrate d'ammonium. L'acétate étant la seule source de carbone de ce milieu, on peut donc conclure que, dans ce cas, l'acétate est le précurseur essentiel et unique du carotène de *Phycomyces*. La fixation de l'anhydride carbonique de l'air peut être évoquée, mais n'est pas démontrée. C.S.

## Kautschuk und Kunststoffe
## Caoutchouc et autres matières plastiques

667.7... «*Cellaplast*»-*Wandanstrich.* Kautschuk-Mitteilungen *1*, 134 (1951). – Als Wandanstrich wird ein Gemisch von Latex, Pigmenten und Füllstoffen («Cellaplast») empfohlen, das auf flachen Untergrund gestrichen oder gespritzt werden kann, eine dekorative, widerstandsfähige und zugleich leicht zu reinigende Wandbekleidung ergibt. Während die üblichen Wandanstriche und die Tapezierung mit Gips abgearbeiteten Untergrund oder Jutebekleidung erfordern, ist dies mit «Cellaplast» überflüssig. Dies bedeutet eine Kostenersparnis. «Cellaplast» besitzt auch schalldämpfende Eigenschaften. C.S.

668.3... *Kautschukhaltige Klebestoffe für die Bau- und Möbelindustrie.* V. SCHRAIVOGEL, Kautschuk-Anwendungen *1*, 120–1 (1951). – Ebenso wie Kautschuklösungen und kautschukhaltige Gemische kann auch Latex als Klebemittel verwendet werden. Die Haftfestigkeit von gewöhnlichem Caseinleim wird bereits durch Zusatz von Latex bedeutend verbessert. Einen noch besseren Klebestoff erhält man aber, wenn man dem Caseinleim nicht nur Latex, sondern eine Dispersion von Latex, kolloidalem Schwefel, aktivem Zinkoxyd und einem Ultrabeschleuniger beimischt. Ein mit diesem Klebstoff geleimtes Sperrholz löste sich nach fünfwöchiger Lagerung in Wasser noch nicht. C.S.

678.11... *Schaumgummi, das ideale Polsterungsmaterial.* V. SCHRAIVOGEL. Kautschuk-Anwendungen *1*, 129–31 (1952). – Schaumgummi wird oft mit dem herkömmlichen Schwammgummi verwechselt. Während dieser aus plastisch gemachtem Rohgummi hergestellt wird, den man nach Zusatz von Treibmitteln vulkanisiert, gewinnt man den Schaumgummi aus Latex, den man nach Zusatz der erforderlichen Chemikalien zu Schaum schlägt. Dieser Schaummasse mischt man noch ein Geliermittel bei und gießt sie dann in Formen, in denen sie vulkanisiert wird. C.S.

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

634.1... *Le rougissement des pommes.* R.C. GESLIN, Ind. Agricol. Aliment. *69*, 229 (1952). – On sait que le rougissement des fruits sous l'action de la lumière est dû à la formation d'anthocyanine. Le rougissement artificiel des pommes ne présente pas un grand intérêt pour les fruits de consommation courante. Par contre, pour certains fruits de luxe le rougissement artificiel permettrait de supprimer les risques de pertes dues aux intempéries au moment de la maturation, ainsi qu'un travail long et minutieux. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une lampe à vapeur de mercure, un écran d'eau étant interposé entre cette lampe et les fruits, afin d'éviter l'échauffement des pommes. La mise au point de cette méthode n'est pas terminée, mais les résultats obtenus ont paru suffisamment intéressants pour être signalés. C.S.

663.1... *Mechanismus der Methangärung.* A.M. BUSWELL und H.F. MUELLER, Ind. Eng. Chem. *44*, 550–2 (1952). – Die Methangärung, welche bei der Abwässerreinigung durch Faulen eine Rolle spielt, ist ein Oxydation-Reduktionsvorgang mit Wasseraufnahme und kann durch folgende empirische Gleichung dargestellt werden:

$$C_nH_aO_b + (n - a/4 - b/2)H_2O \rightarrow (u/2 - a/8 + b/4)CO_2 + (n/2 + a/8 - b/4)\,CH_4$$

Als Substrat kann beinahe jede organische Substanz dienen; Ausnahmen machen Kohlenwasserstoffe, Äther und Lignin. Es ist nicht nötig mit Reinkulturen zu arbeiten; zum Impfen genügt Faulschlamm oder ein anderes natürliches Zersetzungsprodukt. Die Gärung kann kontinuierlich durchgeführt werden und ergibt ohne viel Mühe eine Ausbeute von 95–100 % obiger Gleichung. C.S.

## Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

### Farbstoffe

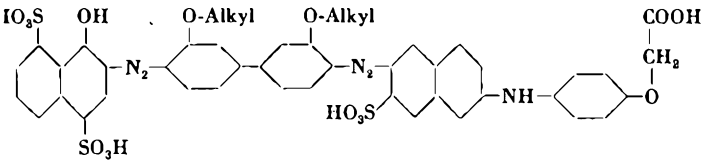
### A. Azofarbstoffe

*1. Beizenfarbstoffe*

a) Für Baumwolle

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**277658** (49). Kupfern des Farbstoffes der Formel



derart, daß eine Aufspaltung der O-Alkylgruppen unter Bildung des Cu-Komplexes erfolgt. Lichtechte blaue Töne.

*Sandoz AG., Basel:*

**277659** (49). Trisazofarbstoff. Aus 1 Mol 5,5'-Dioxy-2,2'-dinaphtylamin-7,7'-disulfonsäure, 1 Mol tetrazotiertem o-Dianisidin, 1 Mol einer Naphtolsulfonsäure und 1 Mol der Diazoverbindung eines Anilins, das im Kern noch weitere Substituenten trägt, und Kupfern. Echte blaue Töne.

b) Für Wolle

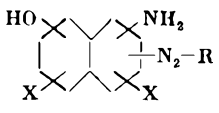
*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**276720** (49). Aus 2-Oxynaphtalin-6-sulfonsäure-phenylester und diazotierter 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure. Nachchromiert oder im Einbadchromverfahren echte, rotviolette Töne.

**279910** (48). Durch alkalische Kupplung von 2-Diazo-4-nitro-6-acetylamino-1-oxybenzol mit 1-Phenylamino-8-oxynaphtalin-4-sulfonsäure. Nachchromiert licht- und waschechte grüne Töne.

*Sandoz AG., Basel:*

**278942** (50). Ersatz der Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe in Farbstoffen der Formel

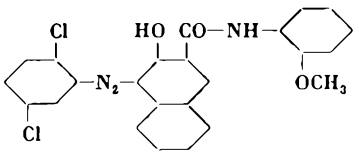


worin ein X $SO_3H$, das andere X $SO_3H$ oder H und R einen Benzol- oder Arylazobenzolrest bedeutet und die Aminogruppe in o-Stellung zur Azogruppe steht.

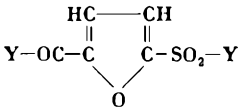
*2. Pigmente*

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**276417** (49). Farbstoffderivat aus 1 Mol der Verbindung der Formel

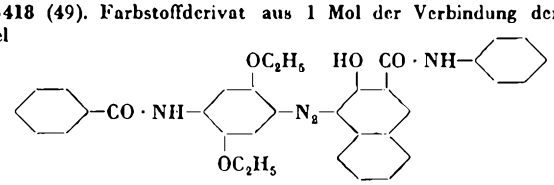


und 2 Mol eines Halogenides der Formel

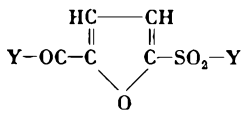


worin ein Y eine Hydroxylgruppe und das ander Y Halogen bedeutet. Bildet mit verdünnten Alkalien durch Verseifung rasch das Ausgangspigment zurück.

**276418** (49). Farbstoffderivat aus 1 Mol der Verbindung der Formel



und 2 Mol der Verbindung der Formel



worin ein Y eine Hydroxylgruppe und das andere Y Halogen bedeutet. Bildet mit verdünnten Alkalien das Ausgangspigment zurück.

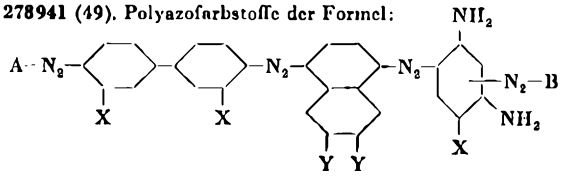
*3. Lederfarbstoffe*

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**277660** (P 48). Trisazofarbstoff. Man kuppelt 2 Mol 4-Nitro-4'-diazo-diphenylamin-2-sulfonsäure mit der Monoazoverbindung, erhalten durch Kuppeln von 1 Mol diazotierter 1-(p-Aminobenzoyl)-amino-8-naphtol-3,6-disulfonsäure mit 1 Mol m-Phenylendiamin. Negerbraune, echte Töne. Nichteindringender Farbstoff mit guten Deckeigenschaften.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**278941** (49). Polyazofarbstoffe der Formel:



A = Rest einer o-Oxybenzolcarbonsäure,
X = H oder $CH_3$,
ein Y = H, das andere Y = $SO_3H$,
B = Rest einer Aryldisulfonsäure der Benzolreihe.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**279911** (49). Kondensation von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure im Mol-Verhältnis 1 : 2 mit dem durch Kupplung von 2-Diazo-6-nitro-1-oxybenzol-4-sulfonsäure mit 1,3-Diaminobenzol erhältlichen Farbstoff. Echte rotstichig braune Töne.

## B. Anthrachinonfarbstoffe

*Küpenfarbstoffe*

a) Acylaminoanthrachinone

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**277307** (43). Durch Behandeln von 4-Aminoanthrachinon-2,1(N)-1',2'(N)-benzacridon mit einem p-chlorbenzoylierenden Mittel. Auf pflanzlichen Fasern echte blaue Töne.

b) Anthrimide und Carbazole

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**279912** (48). 5,5'-Di-(o-fluorbenzoylamino)-1,1'-dianthrimid wird mit carbazolierenden Mitteln behandelt. Auf Baumwolle kräftige, goldgelbe, sehr echte Töne.

## C. Andere Farbstoffe

*1. Triarylmethanfarbstoffe*

*Dr. Erlenbach und Dr. Sieglitz, Frankfurt a. M.-Höchst:*

**278943** (P 49). Kondensation von 3,3'-Disulfonsäuren von 4,4'-Dihalogenbenzophenonen mit Indolen und Umsetzung der Kondensationsprodukte mit aromatischen Aminoverbindungen. Gutes Zieh- und Egalisiervermögen aus neutralem Bade auf Wolle und Seide.

*2. Phtaleine*

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**279292** (P 48). Ein Gemisch von 3,6-Di-(2",6"-dimethylanilino)-4'-oxy-5'-carboxy-fluoran und 3,6-Di-(2",6"-dimethylanilino)-5'-oxy-4'-carboxy-fluoran wird bis zum Eintritt einer Sulfogruppe pro Molekül sulfiert. Auf Wolle nachchromiert leuchtend rote Töne.

*3. Leukoester*

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

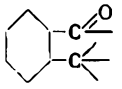
**277024** (P 47). 3,3'-Dichlorindanthron wird in einem inerten flüssigen Medium und in Abwesenheit einer organischen Base mit einem Metall reduziert, mit einem Salz der Chlorsulfonsäure sulfatiert und mit einem Oxydationsmittel behandelt.

*4. Phtalocyanine*

*The Sherwin-Williams Company, Cleveland:*

**278944** (P 41). Umwandlung von Phtalocyaninfarbstoffen in Pigmente, durch Lösen in starker Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Erwärmen des ausgefallenen Farbstoffes in wässeriger Suspension auf mindestens 50 °C.

**279633** (P 43). Kupferphtalocyanin. Man bringt eine Verbindung mit der Atomkonfiguration



worin das C-Atom mit den drei freien Valenzen mit einem mindestens 2-wertigen Atom verbunden ist, Biuret und eine kupferabgebende Verbindung in Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von 135–300 °C miteinander zur Umsetzung.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**278945** (49). Halogenierte, schwermetallhaltige Phtalocyanindisulfonsäuren mit erhöhter Affinität zu Cellulosefasern. Durch Behandlung von sich von Benzolverbindungen ableitenden, schwermetallhaltigen Phtalocyanindisulfonsäuren in einer Alkalichlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze bei 120–220 °C mit halogenabgebenden Mitteln, bis 2–7 Halogenatome in das Molekül eingetreten sind.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**279293** (49). Herstellung von β-Kupferphtalocyaninpigment durch Vermahlen von Roh-Kupferphtalocyanin mit Stoffen, die sich weglösen lassen, in Gegenwart nicht ionogener, organischer, unterhalb 200 °C siedender, wasserfreier Flüssigkeiten.

### Luminophor

*Lumalampan Aktiebolag, Stockholm:*

**277025** (49). Luminophor. Enthält ein Mischphosphat aus Aluminium und einem Metall der zweiten Gruppe des periodischen Systems, das mit $Ce^{III}$ aktiviert ist. Bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 2537 Å sendet er langwellige Strahlung aus, die sich von 3000 Å bis ins sichtbare Blau erstreckt.

### Kunstseide

*The Calico Printers' Association Limited, Manchester:*

**276999** (P 45). Geschmolzenes Polymethylen-therephtalat wird gesponnen und der Faden unterhalb des Schmelzpunktes des Polymers gestreckt.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**277610** (P 48). Frisch gesponnene Proteinfäden werden zuerst mit starker Kochsalzlösung, hierauf bei maximal 80 °C mit wässerigem Formaldehyd, der mindestens 240 g Kochsalz im Liter enthält, und schließlich bei 70–98 °C mit einer Formaldehydlösung, die 250 bis 325 g Schwefelsäure und 375–480 g Natriumsulfat im Liter enthält, behandelt.

*Pergofit S.p.A., Mailand:*

**277611** (49). Entfernen monomerer Bestandteile aus Superpolyamidschmelzen, derart, daß man das unter Luftabschluß stehende geschmolzene, Spinntemperatur aufweisende Polymerisat unter Unterdruck setzt.

**279247** (49). Niederschmelzen von Superpolyamiden im Schmelztopf mit eingebautem Heizkörper und inerter Atmosphäre, derart, daß das inerte Gas im Schmelzraum durch die am Heizkörper ablaufende Schmelze gegen den untern Teil des Schmelztopfes abgeschlossen wird. So erhaltenes Schmelzgut kann ohne Zwischenbehandlung unverzüglich versponnen werden.

*Dr. H. Hampel, Oberhausen/Rheinland:*

**277949** (49). Herstellung verzwirnter Kunstseide. Der im Fällbad entstandene Faden wird nachbehandelt und noch feucht im rotierenden Spinntopf während des Entstehens des Spinnkuchens durch eine von innen her wirkende Wärmequelle erhitzt und getrocknet.

*Courtaulds Limited, London:*

**277950** (P 48). Durch Koagulieren von Viscose erhaltene Fäden werden nach Verlassen des Koagulierbades mit einem Öl behandelt, das eine kationenaktive Verbindung enthält. Dies soll harte Ablagerungen verhindern.

**278892** (P 48). Herstellung von Fäden durch Naßspinnen. Der Faden wird aus dem Koagulierbad nach oben geführt, und zwar direkt gegen eine glatte Stirnfläche eines ringförmigen Führungsorganes, welches mit größerer Umlaufgeschwindigkeit rotiert als die zum Lagern des Fadens bestimmte Vorrichtung.

**279950** (P 48). Herstellung von Fäden aus Celluloseestern und -äthern, unter Verwendung eines wässerigen, ein Metallsalz enthaltenden Koagulierungsbades, welch letzteres als Koaguliermittel Kaliumacetat enthält, dessen Menge zwischen 20 Gewichtsprozent und dem Sättigungspunkt liegt.

*Ph. H. Slaughter, Columbus (USA):*

**278534** (48). Herstellung künstlicher Faserbündel, durch Spinnen in ein härtendes Medium, Verstrecken in diesem Medium und Schwächung der Fasern an bestimmten Stellen als Vorbereitung auf das nachfolgende Zertrennen.

E. Meyer

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

CHIMIA

Volumen 6 Fasc. 7 1952 Pag. 153 – 176

# Die Wissenschaft im Aufbauwerk der Unesco

«Vor sechs Jahren ist mit der Waffenruhe nach dem Vernichtungskampf neue Hoffnung in uns aufgegangen. Der Wille, Wunden zu heilen und die geschädigte Würde des Menschen wieder aufzurichten, die Sehnsucht nach Frieden, nach dem Glück ruhiger Arbeit war so überwältigend groß, daß alle noch so unbestimmten Hoffnungen auf eine menschenwürdigere Zukunft damals gewaltig wachsen mußten. Wie vieles erschien nun möglich – welch ein Wille zum friedlichen Aufbau mußte in den kommenden Jahren das Gesicht einer neuen Welt bestimmen! So durfte man denken. Ich will den Zusammenbruch dieser Hoffnungen nicht schildern – will nicht den vielen Schritten nachgehen bis zur Entsagung, welche heute das Denken der meisten Menschen beherrschen muß, da sie sich als machtlose Werkzeuge dunkler, kaum faßbarer Entwicklungen fühlen.»

Mit diesen Worten leitete ADOLF PORTMANN, Professor für Zoologie an der Basler Universität, seinen am 1. Dezember 1951 an der Jahresversammlung der Nationalen Schweizerischen Unesco-Kommission in der dortigen Aula gehaltenen, inzwischen im Druck erschienenen Vortrag[1] über das im Titel erwähnte Thema ein und gab in seiner warmen und gütigen, wohlmeinenden und ausdrucksvollen Sprache einen weiten Ausschnitt dieser internationalen Organisation. Der Darstellung kommt um so größere Bedeutung bei, als sie auf Grund eigener Erfahrungen und persönlicher Auffassung und nicht als offizieller Beauftragter der Unesco gegeben wurde.

Die 1945 gegründete Unesco, ein Wort, das bekanntlich die Anfangsbuchstaben der englischen Bezeichnung «United Nations, Educational, Scientific and Cultural Organization» wiedergibt, ist eine Organisation, die im Zeitpunkt des Vortrages 64 Nationen vereinigte und der seit 1949 auch die Schweiz angehört.

### *Programm der Unesco*

Das oberste Prinzip der Unesco ist zu dienen, sie will den Menschen wirklich helfen und nicht als Vorwand zur Ausbeutung und Unterjochung. Und hier begegnet sie krassen Unterschieden der technischen Entwicklung und der Teilhaftigkeit an den Gütern des täglichen Lebens. "The gap between the most and the least developed countries is one of the most significant and alarming aspects of our contemporary society. In spite of the growing interdependence of the world, it has tended to become wider in recent decades. For the more advanced countries, by the very reason of their progress, have an important advantage over the retarded ones . . . You are participating in what should become and can become one of the world's greatest achievements for lasting peace and for the social progress and better standards of life in greater freedom proclaimed in the Preamble to the Charter of United Nations."[2]

Die Mehrheit der Menschen ist als des Lesens und Schreibens unkundig nicht in der Lage, selbständig in die moderne Gedankenwelt einzudringen, und diese geistige Unterernährung wird in ihrer Auswirkung an die Seite der üblichen Mangelkrankheiten gestellt. Deshalb ist es kein Zufall, daß der Kampf gegen das Analphabetentum von der Unesco unter der initiativen, jeder lähmenden Skepsis abholden Leitung von Generaldirektor JAIME TORRES BODET mit besonderer Intensität geführt wird. Man hört hier den Einwand, daß Lesen und Schreiben jene Menschen nicht glücklicher mache; doch diesem Versuch der Abwertung tritt PORTMANN entgegen: «Wer die tragischen Spannungen der weiten menschlichen Wirklichkeit kennt, der weiß, daß wir nur dann von Kultur reden dürfen, wenn wir im innersten Herzen bereit sind, die Tore zu den Gütern dieser Kultur weit zu öffnen.» Und «seine Art, den Nächsten wie sich selbst zu lieben, wird darin zum Ausdruck kommen, daß er ihm zu erlangen hilft, was er für sich selbst anstrebt . . .»[3] Letztendlich geht es aber um ein praktisches, technisches Problem, von dessen Lösung Schicksal und Leben vieler Millionen Menschen abhängt. Die Arbeit der Unesco ist also in jeder ihrer Phasen Friedenswerk, basierend auf der bereits erwähnten Erklärung der Menschenrechte.

Auf weite Sicht liegt es im Plan des Aufbauwerkes der Unesco, die Grundlage zu einem Kulturausgleich zu schaffen. Das Grundprogramm ist daher sehr weit gefaßt und gliedert sich in folgende Gruppen:

| | |
|---|---|
| Education | Exchange of Persons |
| Natural Sciences | Mass Communication |
| Social Sciences | Relief Services |
| Cultural Activities | Technical Assistance |

Von diesen acht Gruppen möchten wir zwei herausgreifen und auf die Rolle der Wissenschaft in der Unesco und im besonderen der "Technical Assistance", der technischen Hilfe, etwas näher eingehen.

[1] ADOLF PORTMANN, *Die Wissenschaft im Aufbauwerk der Unesco*, Bern (1952).

[2] From the opening address of Mr. TRYGVE LIE, Secretary-General of the United Nations, to the United Nations Technical Assistance Conference at Lake Success, June 1950. Unesco Publication 826.

[3] ARNOLD J. TOYNBEE, *Kultur am Scheidewege*, Zürich/Wien (1949).

«Wissenschaft» (*science*), hier dem englischen Sprachgebrauch entsprechend in erster Linie im Sinne von Naturwissenschaft, allenfalls noch Sozialforschung verstanden, wird von der Unesco nicht betrieben; sie fördert sie hingegen. So gründet die Unesco beispielsweise keine Universitäten, sie ermutigt jedoch solche Gründungen und hilft neu entstehenden Institutionen. Sie führt an Hochschulen auch keine neuen Lehrgänge ein, propagiert aber bewährte Methoden, Instrumentarien, Apparate und ganze Laboratoriumseinrichtungen. ADOLF PORTMANN gibt in seinem Vortrag eine Reihe praktischer Beispiele, es sei daher darauf verwiesen; ebenso auf die zur Entlastung des Hauptsitzes in Paris neu gegründeten regionalen Stellen für kulturell relativ einheitliche Gebiete, die in verschiedenen Erdteilen eingerichtet wurden, sowie auf die großen Zentren der Dokumentation, den Ausbau des Bibliothekwesens, die Neugestaltung der Museen, den wissenschaftlichen Austausch in weitestem Sinne, das Stipendienwesen, die Schaffung eines Rates für Philosophie und Geisteswissenschaft, die Förderung von Musik, Theater und Film. Wo neue Institutionen geschaffen werden müssen, da ist sie – das ist ein weiterer Grundsatz der Unesco – von allem Anfang an bestrebt, den Institutionen ein selbständiges Leben zu sichern, also nur anregen, koordinieren und Erfahrungen vermitteln, d. h. in weitestem Sinne helfend beistehen.

Im großen Programm der Unesco erlangt jedoch die "Technical Assistance", die technische Hilfe, zunehmende Bedeutung und dürfte möglicherweise im Laufe der Jahre zur wirkungsvollsten Institution dieser weltweiten Organisation werden. Bereits wurde die Abteilung "Technical Assistance", die unter der Leitung des Inders Dr. MALCOLM S. ADISESHIAH, einer von der Größe der Aufgabe ganz durchdrungenen Persönlichkeit, steht, in ein Departement umgewandelt.

Die schweizerische Öffentlichkeit wurde in den letzten zwei Jahren durch den Bundesrat über dieses große Projekt der Vereinigten Nationen eingehend unterrichtet. Im nachfolgenden seien die wesentlichen Punkte in Erinnerung gerufen.

### *Technische Hilfe der UNO*

Die bezügliche bundesrätliche Botschaft an die eidgenössischen Räte betreffend die Mitwirkung der Schweiz am technischen Hilfsprogramm der Vereinigten Nationen zugunsten der wirtschaftlich rückständigen Länder geht zurück auf eine vom 12. bis 14. Juni 1950 in Lake Success abgehaltene Konferenz der Vereinigten Nationen, an welcher das Problem der technischen Hilfe an ungenügend entwickelte Länder geprüft wurde. Die technische Hilfe war schon vor dem letzten Weltkrieg bekannt, doch beruhte sie damals auf bloß bilateralen Abkommen einzelner Länder, während heute die Unterstützung wirtschaftlich schwacher Länder auch multilateral erfolgen soll.

Das von den Vereinigten Nationen aufgestellte technische Hilfsprogramm hat zum Ziel, den Ländern, deren wirtschaftliche Entwicklung durch verschiedenartige Umstände verzögert wurde, zu helfen. Die zu lösende Aufgabe ist nicht neu. Sie stellte sich seit dem letzten Jahrhundert, als eine gewisse Anzahl Staaten, die in der Lage waren, sich die Fortschritte der modernen Technik zunutze zu machen, ihre wirtschaftliche Lage und die sozialen Verhältnisse rasch verbessern konnten, während die anderen von dieser Entwicklung nicht oder wenig berührt wurden.

Die Ungleichheiten der Lebensbedingungen, die daraus entstanden, können durch einige Zahlen erläutert werden. Rund zwei Drittel der Erdbevölkerung leben in Ländern, deren Wirtschaft schlecht entwickelt ist. Das durchschnitttliche Jahreseinkommen eines Einwohners ist dort geringer als 400 Franken, während es sich in den fortschrittlichsten Gebieten auf mehr als 2000 Franken beläuft und in einigen Fällen sogar 5000 Franken erreicht. Für die erste Gruppe ist die mittlere Lebensdauer weniger als 40 Jahre, für die zweite dagegen über 60 Jahre. Während bei den einen mehr als 70% der Bevölkerung des Schreibens unkundig sind, weisen die anderen kaum 5% Analphabeten auf. Solche große Unterschiede bilden die Quelle wirtschaftlicher, sozialer und politischer Unsicherheiten. Die fortschrittlichen Länder haben mindestens ein so großes Interesse wie die andern, daß sich dieser Zustand zunehmend verbessert, denn die Aufrechterhaltung ihres Wohlergehens hängt teilweise von der Entwicklung der rückständigen Gebiete ab.

Im allgemeinen soll die technische Hilfe der Vereinigten Nationen den unterentwickelten Ländern die Möglichkeit geben, die ihnen zur Verfügung stehenden Reichtümer, wie Bodenschätze, Energiequellen, Menschenpotential, besser auszunützen. Der Ausdruck «technische Hilfe» soll auch darauf hinweisen, daß sie nicht dazu dienen soll, irgendwelchen politischen Zielen eines Landes Vorschub zu leisten.

Für die Durchführung ihres technischen Hilfsprogramms haben die Vereinigten Nationen die Mitarbeit der internationalen Organisationen angefordert, die auf den ihnen zufallenden Gebieten bereits eine gewisse Erfahrung in der Unterstützung ungenügend entwickelter Länder gesammelt haben: Ernährungs- und Landwirtschaftsorganisation der Vereinigten Nationen, Weltgesundheitsorganisation, Organisation der Vereinigten Nationen für Erziehung, Wissenschaft und Kultur, Weltarbeitsorganisation, Internationale Organisation für Zivilluftschiffahrt.

Bei der Prüfung des Programms der Vereinigten Nationen gelangten die interessierten Departemente der eidgenössischen Verwaltung zur Überzeugung, daß unser Land der vorgeschenen internationalen Zusammenarbeit nicht fernbleiben dürfe. Eine Koordinationskommission, die sich zusammensetzt aus Prof. PALLMANN, Präsident des Schulrates der ETH, als Präsident, ZIPFEL, Delegierter für Arbeitsbeschaffung, Ständerat SPEISER, Dr.

SCHMIDHEINY (Heerbrugg), Prof. GUTERSOHN sowie Vertretern des Bundesamtes für Industrie, Gewerbe und Arbeit, des Politischen Departementes, der Abteilung für Landwirtschaft und der Eidgenössischen Finanzverwaltung, wurde ins Leben gerufen.

Welches ist der schweizerische Beitrag in dieser Angelegenheit? Die eidgenössischen Räte haben 1951 und 1952 beschlossen, die technische Hilfe der Vereinigten Nationen finanziell zu unterstützen. Nun erwartet man von der Schweiz insbesondere die Entsendung ausgewiesener Fachleute, um in den rückständigen Ländern dringliche Arbeiten auszuführen. So werden Volkswirtschafter, Eisenbahntechniker, Elektroingenieure, Agraringenieure, Weinbaufachleute, Forstingenieure, Experten des Erziehungswesens und der Berufsausbildung sowie Wissenschafter aus den verschiedensten Spezialgebieten gesucht. Diese ihrerseits werden dazu beitragen, daß unsere wissenschaftlichen Institute, unsere Berufsschulen und unsere Industrie im Auslande gewürdigt werden. Die Entsendung von Experten ist ja nur ein erster Schritt, da beabsichtigt ist, den Technikern, den Pädagogen und dem Verwaltungspersonal der rückständigen Gebiete Studienaufenthalte in den bessergestellten Ländern zu ermöglichen.

Die wirtschaftlich hochstehenden Staaten sollen auch aufgefordert werden, die technischen Ausrüstungen bereitzustellen, die für die Beschleunigung der Entwicklung der schwachen Länder notwendig ist.

Auf diese Art und Weise werden sich eine ganze Anzahl von neuen Beziehungen zwischen der Schweiz und hilfebedürftigen Ländern anbahnen.

Die im Laufe des Jahres 1951 an ungefähr fünfzig Staaten gewährte Hilfe erstreckte sich auf über vierzig verschiedene Tätigkeitsgebiete. Ungefähr 1300 Fachleute wurden angestellt und 1100 Studienstipendien gewährt. Im Laufe der ersten Rechnungsperiode der technischen Hilfe wurde unser Land in 260 Fällen aufgefordert, Kandidaten für Experten, Gelehrte und Techniker vorzuschlagen, was in 80 Fällen möglich war. Davon wurden 24 für Missionen im Ausland von ein- bis zwölfmonatiger Dauer angestellt.

### *Aufgabe der Unesco in der technischen Hilfe*

Die Aufgabe der Unesco in diesem umfassenden Hilfsprogramm liegt vor allem auf dem Gebiet der Erziehung, der Wissenschaft und Forschung, sie läßt sich in bezug auf letztere am ehesten erfassen, wenn man von der Erkenntnis ausgeht, daß heute Wissenschaft immer mehr ein «soziales Faktum» wird, und es entspricht diesem Umstand, den unterentwickelten Ländern nicht nur die Ergebnisse anderer Länder als Fertigerzeugnis zukommen zu lassen, sondern die lokalen Kräfte zur wissenschaftlichen Tätigkeit zu wecken. Die technische Hilfe wird besonders ausgebaut für Wissenszweige, die für bestimmte Regionen lebenswichtig sind und die auch die Wirtschaft des Landes günstig beeinflussen.

Es kann sich also nicht darum handeln, einfach seine eigene Forschungsstätte vorübergehend in ein unterentwickeltes Land zu verlegen, entscheidend bleibt die Frage, ob durch diese Verlegung dem Land geholfen werden kann. Der Wissenschafter, der sich für solche Missionen zur Verfügung stellt, muß gewillt sein, eine besondere Art Zweckforschung zu betreiben, und er muß ohne weiteres bereit sein, von seiner Tätigkeit im unterentwickelten Land zurückzutreten, wenn die Arbeit von ortseigenen Kräften übernommen und weitergeführt werden könnte. Ein Forscher, der bestrebt ist, in seinem Fach höchste Vervollkommnung zu erlangen, und darin seinen Lebenszweck erkennt – die Wissenschaft bedarf solcher Persönlichkeiten –, würde in einer Mission der technischen Hilfe bald unglücklich sein, und er würde wahrscheinlich dem unterentwickelten Land, das rasch praktische Hilfe benötigt, auch nicht helfen können. Der Wunsch zur Hilfe muß aus dem Lande selber kommen, und der abgelaufene Vertrag eines Sachverständigen wird von der Unesco nur erneuert, wenn das Land, wo er tätig ist, es wünscht.

Hilfe wird also niemals aufgedrängt. Für das Gelingen oder Scheitern einer solchen Mission ist daher der persönliche Kontakt mit der einheimischen Bevölkerung von entscheidendem Einfluß. Diese Kontaktnahme wird dadurch erleichtert, daß man als Vertreter der Unesco sofort Vertrauen genießt und bald beeindruckt ist von der Güte und der großen seelischen Substanz dieser Menschen – es steht in erster Linie die Bevölkerung eines Landes des Mittleren Orients vor Augen –, die ständig anspornt und dem Experten die Arbeit erleichtert. Bei dieser Kontaktnahme wird einem die Relativität des Begriffes «unterentwickelt» so recht bewußt. Die Experten der Unesco sind in diesen Ländern nicht Vertreter einer bestimmten Nationalität, sondern es ist ihnen die Rolle von "international civil servants" zugedacht.

Die technische Hilfe an unterentwickelte Länder wird die Bevölkerungsvermehrung, die ohnehin mit großer Sorge erfüllt, noch mehr steigern. Auf den Zynismus, daß Vernichtungskriege, Hungersnöte und Naturkatastrophen solche Probleme lösen würden, einzutreten, darf sich hier erübrigen; PORTMANN trat ihm in seinem Vortrag mit aller Deutlichkeit entgegen. Immerhin mag die Bemerkung hier angefügt werden, daß die erwähnte zynische Lösung des Bevölkerungsproblems in unterentwickelten Ländern den Wunsch nach einem dritten Weltkrieg zur Befreiung des Westens von einer solchen Irrlehre fördern könnte.

Die Unesco sinnt auch hier auf eine humane Lösung und richtet ihren Blick auf die Tatsache, daß ausgedehnte Gebiete des Festlandes überfeucht oder vegetationsarm bis wüstenartig sind, und fördert Bestrebungen, diese Gebiete zum Lebensraum zu erschließen.

### *Schlußbemerkungen*

Die vorstehenden Ausführungen, die sich auf den Vortrag von Professor PORTMANN, Berichte der Unesco,

bundesrätliche Botschaften und eigene Erfahrungen stützen, sind nur ein kurzer und unvollständiger Hinweis auf das große Tätigkeitsgebiet der Unesco, sie möchten vor allem die Grundidee der planenden Lenker dieser Organisation vermitteln. Und wenn man nun die Ehre hat, hier mitzuarbeiten, und es gerne und mit Überzeugung tut, so empfindet man das Bedürfnis, unvoreingenommen und objektiv zu prüfen, ob man richtig stehe. Es ist die Frage nach dem Standpunkt der heutigen Generation überhaupt, eine Frage, die TOYNBEE schon vor fünf Jahren als die Kardinalfrage bezeichnete, die zweifellos die gesamte lebende Generation auf der ganzen Welt angehe[4]. Wenn es auch immer eine Probe auf den Charakter sei, vor Rätsel und Schwierigkeiten gestellt zu werden, so sei diese Probe besonders streng, wenn das Unglück mitten aus heiterem Himmel komme, von dem man törichterweise erwartet habe, er würde ewig herunterlachen. In solcher Lage liege die Versuchung nahe, sich nach Schreckgespenstern und Sündenböcken umzusehen, um auf diese die Last seiner eigenen Unzulänglichkeit abzuwälzen. «Das ist natürlich ein altes Lied», stellt TOYNBEE fest.

Doch das Grundgesetz der Geschichte ist «Herausforderung und Antwort» (*challenge and response*)[5]. «Der Träger der Antwort ist immer eine schöpferische Minderheit, und die Antwort ist das integrierende Element der Kultur. Der Zusammenbruch einer Kultur ist Desintegration. Eine Kultur wird nie von außen zerstört; sie zerfällt, weil sie keine Antwort auf die Herausforderung des geschichtlichen Augenblicks hat.»[6]

Man wird der Tätigkeit der Unesco – und mit ihr anderen gleichgerichteten Organisationen – am ehesten gerecht, wenn man sie in diesem kurz umrissenen historischen Rahmen als eine entschlossene Anstrengung würdigt, auf die Herausforderung der Gegenwart eine Antwort zu finden. Es muß jedem Einsichtigen klar geworden sein, daß die in der Welt herrschenden Spaltungen wohl letztendlich dem Umstand zuzuschreiben sind, daß wir Menschen und im besonderen wir westlichen Menschen zu sehr auf uns selbst eingestellt sind, um noch die Not der Mitmenschen zu sehen. Diese Einstellung des modernen Menschen, die nicht auf einzelne Nationen beschränkt ist, sondern mitten durch die Nationen hindurchgeht, darf man als die Ursache der heutigen Weltlage bezeichnen, denn diese Haltung verstößt offensichtlich gegen ein elementares Naturgesetz. Der Geist des Habens, wenn er sich an die erste Stelle setzt, wird zum Geist der Begierde und des Hasses, der Krisen und Weltkriege auslöst[7].

Die nun entstandene Situation ist die Herausforderung. Die Antwort kann nicht im Suchen nach einem Sündenbock liegen; das wäre nach TOYNBEE «das alte Lied». Sie erfordert die Antwort in einer geänderten inneren Haltung, im Geist des Gebens statt des Nehmens. Wenn im Trümmerfeld der Hoffnungen nach dem Zweiten Weltkrieg die Unesco als ein Positivum bestehen blieb, so darf man es dem Umstand zuschreiben, daß die Lenker der Unesco geschichtlich offenbar richtig handeln[8].

H. MOHLER
zurzeit Unesco Technical Assistance Mission Iraq

[4] *l.c.*

[5] ARNOLD J. TOYNBEE, *Studie zur Weltgeschichte*, Zürich/Wien (1949).

[6] Zitiert nach einem Manuskript von Prof. Dr. THEOPHILE SPOERRI, *University of the Good Road*; vgl. auch: *Grundkräfte der europäischen Geschichte*, Hamburg (1952).

[7] Zitiert nach TH. SPOERRI, *l.c.*

[8] Die Differenzierung des Begriffes «Kultur», wie sie bei TOYNBEE und auch im Vortrag von A. PORTMANN zu finden ist, wurde als außerhalb des Rahmens dieser allgemein gehaltenen Darstellung liegend nicht berührt.

# Neuere Anschauungen über das Verhältnis der elektrochemischen zur chemischen Korrosion*

Von Dr. A. BUKOWIECKI
Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich

## I. Einleitung

Die Bildung von Korrosionselementen, nämlich kurzgeschlossener elektrochemischer Elemente auf der Oberfläche von Metallen, läßt sich in einzelnen Fällen, so beispielsweise bei in wässerige Elektrolytlösungen eingetauchten Metallkombinationen, mit aller Sicherheit experimentell nachweisen. Dabei wirken eindeutig definierte Stellen an den von der Lösung berührten Metallen als negative, andere Bereiche dagegen als positive Elektroden und ergibt sich zwischen diesen verschieden aufgeladenen Gebieten der Metalloberfläche ein meßbarer elektrischer Strom.

In anderen Fällen dagegen, wie etwa bei den Korrosionsangriffen an Gegenständen aus nur einer Metallsorte in Berührung mit Flüssigkeiten, ist eine solche Elementbildung zumeist nicht nachweisbar. Werden einheitliche Metallstücke in verdünnte wässerige Lösungen starker Elektrolyte getaucht, so darf zwar angenommen

* Erweiterte Wiedergabe eines im Rahmen des metallkundlichen Kolloquiums an der ETH in Zürich am 7. Dezember 1950 gehaltenen Vortrages.

werden, daß sich auf der Metalloberfläche soviele Elemente von mikroskopischer oder gar bloß submikroskopischer Ausdehnung bilden, daß sie die einzigen Träger der hier auftretenden Materialzerstörung sind. Anderseits läßt sich beim Eintauchen von Metallen in wenig leitende, nichtwässerige Flüssigkeiten oder gar in wässerige Lösungen schwacher Elektrolyte ohne weiteres vorstellen, daß hier die korrosiven Angriffe mindestens teilweise auf rein chemischen, von keiner Stromleitung begleiteten Wechselwirkungen der Metalloberfläche mit den nicht dissoziierten Molekülen des Angriffsmittels beruhen.

Auch heute bestehen noch recht verschiedene Anschauungen darüber, in welchen Fällen rein chemische Korrosionsreaktionen auftreten und welcher Teil einer Metallzerstörung auf sie zurückgeführt werden muß, ja es verneinen manche Autoren grundsätzlich die Möglichkeit rein chemischer Korrosionsangriffe und betrachten die Elementbildung als die eigentliche und einzige Ursache jeglicher Art von Korrosion. Gerade diese Divergenz in den grundlegenden Vorstellungen über die primären Korrosionsvorgänge ergibt für den, der sich nur gelegentlich mit Korrosionsproblemen beschäftigt, beträchtliche Schwierigkeiten beim Versuch, die ihn interessierenden Korrosionsfälle einwandfrei zu deuten.

In den folgenden Darlegungen, die eine kurze Einführung in das Studium der Korrosionserscheinungen bei gewöhnlicher Temperatur sein möchten, werden die wichtigsten Erkenntnisse über die Bildung von Korrosionselementen erläutert und dabei vor allem jene Elemente untersucht, deren Entstehung für die metallischen Werkstoffe eine besondere Gefahr bedeutet. Nach der Beschreibung der laboratoriumsmäßigen Elementmodelle sollen zunächst die direkter Beobachtung zugänglichen Makroelemente besprochen und anschließend die noch weitgehend hypothetischen Ansichten über die Bildung von Mikro- und Submikroelementen einer kritischen Betrachtung unterzogen werden.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich ausnahmslos auf den Angriff, den flüssige Stoffe bei Zimmertemperatur auf Metalle ausüben, und zwar sowohl wasserreiche Elektrolytlösungen wie auch wasserfreie Nichtelektrolyte. Zunderbildung und andere Erscheinungen der Metallzerstörung bei höhern Temperaturen werden an dieser Stelle nicht behandelt.

## II. Wirkungsweise typischer Korrosionselemente, erläutert anhand ihrer Laboratoriumsmodelle

### *1. Elementbildung zwischen zwei verschiedenen Metallen*

a) In Abb. 1 ist ein Beispiel des Elementes von diesem Typus dargestellt. Wird der Stromkreis geschlossen, fließt in dem die beiden Metallstücke verbindenden Draht ein Elektronenstrom, und zwar im gewählten Beispiel vom Zink zum Eisen. Gleichzeitig setzen sich auch die in der Lösung enthaltenen Ionen in Bewegung.

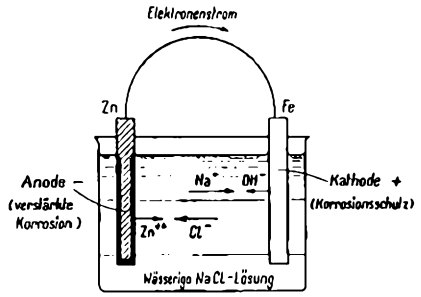



*Abb. 1.* Elementbildung zwischen zwei verschiedenen in eine wässerige Elektrolytlösung eingetauchten Metallen

Das beim Eintauchen in die wässerige Kochsalzlösung stärker zur Ionenbildung unter Elektronenabgabe neigende Zinkstück wird dabei zur negativen Elektrode, d. h. zur Anode des Elementes. Es korrodiert demzufolge in verstärktem Maße, also intensiver, als wenn es sich allein in der nämlichen Lösung befinden würde. Dieser elektrochemische Korrosionsangriff beruht nach der Theorie von W. NERNST[1] darauf, daß die Zinkionen an der Oberfläche der anodischen Metallplatte infolge ihrer beträchtlichen Lösungstendenz die Plätze im Metallgitter verlassen und in die Lösung übergehen, wo sie mit den Wassermolekülen hydratisierte Ionen bilden im Sinne der Gleichung:

$$Zn^{++} 2e + n\text{-}H_2O \rightarrow Zn^{++} \cdot n\text{-}H_2O + 2e \qquad (1)$$

(e symbolisiert ein Elektron). Gleichzeitig nähern sich negative Chlorionen der Lösung den hydratisierten Zinkionen, womit der elektrischen Neutralität der Flüssigkeit ununterbrochen genügt wird. Bei der formelmäßigen Erfassung des anodischen Korrosionsvorganges nach Gleichung (1) bleibt die Natur der in der Lösung enthaltenen Anionen unberücksichtigt. Einige Autoren, so vor allem E. PIETSCH[2,3,4] und G. WALPERT[5] nehmen allerdings an, daß sich zufolge der Anionenadsorption an der Oberfläche der Anode zuerst ein wasserfreies Salz, hier $ZnCl_2$, bildet, welches sich hernach im Wasser lösen soll, und zerlegen dementsprechend den Vorgang in zwei Stufen:

1. Stufe des Angriffs:

$$Zn^{++} 2e + 2Cl^- \rightarrow ZnCl_2 + 2e \qquad (2a)$$

2. Stufe des Angriffs:

$$ZnCl_2 + n\text{-}H_2O \rightarrow Zn^{++} \cdot n\text{-}H_2O + 2Cl^- \qquad (2b)$$

Auf dem Eisenstück spielt sich zur gleichen Zeit der kathodische Vorgang ab, bei welchem die von der Zinkplatte zuströmenden Elektronen neutralisiert werden, und zwar unter Verbrauch von in der Flüssigkeit gelöstem Luftsauerstoff und dementsprechender Bildung von Hydroxylionen:

[1] W. NERNST, Z. physik. Chem. *4*, 129 (1889).
[2] E. PIETSCH und E. JOSEPHY, Z. Elektrochem. *37*, 823 (1931).
[3] E. PIETSCH, B. GROSSE-EGGELBRECHT und W. ROMAN, Z. physik. Chem. *157*, 363 (1931).
[4] E. PIETSCH, Korros. u. Metallsch. *8*, 57 (1932).
[5] G. WALPERT, Z. physik. Chem. *151*, 219 (1930).

$$2e + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2OH^- \quad (3)$$

Die Bedingung der elektrischen Neutralität der Lösung wird in der Nähe der Kathode infolge einer Zuwanderung von Natriumionen ständig aufrechterhalten (kathodische Natriumhydroxydbildung). Werden die beiden Teilreaktionen zu einem einzigen Vorgang zusammengefaßt, so lautet dessen Gleichung

$$Zn + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow Zn^{++} + 2OH^- \quad (4)$$

Eisen selbst spielt beim kathodischen Vorgang nur die Rolle eines Reaktionsvermittlers, wird aber insofern seinerseits davon berührt, als seine Korrosionstendenz gänzlich unterbunden wird: es findet unter diesen Umständen keinerlei Rosten statt. Dieser hier vollkommene, in andern Fällen immerhin weitgehende kathodische Schutz soll zunächst darauf beruhen, daß die vom Zink ins Eisen gelangenden Elektronen die Elektronenkonzentration im letzten erhöhen, was eine stärkere Bindung der Eisenionen an ihre Gitterplätze im festen Metall bedingt. Dazu wirken aber auch die auf der Eisenoberfläche entstehenden Hydroxylionen korrosionshemmend, indem sie in Gegenwart des in der Lösung enthaltenen Luftsauerstoffs die Bildung oxydischer Deckschichten begünstigen[6]. Bei alkaliempfindlichen Metallen wie Aluminium oder Zink kann dagegen bei starker Alkalianreicherung an der Metalloberfläche der kathodische Schutz versagen, ja es kann sogar zu einem eigentlichen Angriff des kathodisch wirkenden Metalls kommen.

Neben den primären elektrochemischen Vorgängen an den Elektroden können sich in den Korrosionselementen noch sekundäre Reaktionen abspielen, so in unserem Beispiel aus NaOH und $ZnCl_2$ schwerlösliche Zinkverbindungen bilden, wie Hydroxyd, Oxyd und Hydroxychloride[7].

Derartige sekundär entstehende Niederschläge lagern sich möglicherweise auf den Elektroden und stören damit den Ablauf der Korrosionsvorgänge, wie dies z. B. aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, die nach Untersuchungen von U. R. Evans[8] eine Bilanz der anodischen Korrosionsverstärkung und des kathodischen Schutzes im Element Zink/NaCl-Lösung/Eisen wiedergibt. Bei den einschlägigen Versuchen wurden 2,5 cm breite Metallplättchen 4 cm tief in eine wässerige 1/20-n-Natriumchloridlösung eingetaucht und darin mit einem Abstand der Elektroden von 22 mm 39 Tage lang bei Zimmertemperatur belassen.

| | Gewichtsänderungen in g/m²/Tag |
|---|---|
| Zink allein . . . . . | − 5,0 |
| Eisen allein . . . . . | − 5,0 |
| Zink kombiniert mit Eisen | − 15,0 |
| Eisen kombiniert mit Zink | + 0,3* |

* Gewichtszunahme infolge der Bedeckung der Eisenproben mit einem festhaftenden Belag von Zinkverbindungen.

[6] H. H. Uhlig, Métaux & Corr. *22*, 204 (1947).
[7] W. Fehrknecht, Métaux & Corr. *22*, 192 (1947).
[8] U. R. Evans, J. Soc. Chem. Ind. *47*, 73 T (1928).

Zugleich enthalten diese Untersuchungen von Evans interessante Feststellungen über die Wirkungsweise von Kathodenplatten aus verschiedenen Metallen. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, wird z. B. der Korrosionsangriff an einer teilweise in wässerige Natriumchloridlösung eingetauchten Eisenprobe durch Blei nur wenig und durch Kupfer stärker als durch Nickel intensiviert. Bei den Versuchen mit Leitungswasser erwiesen sich auch die

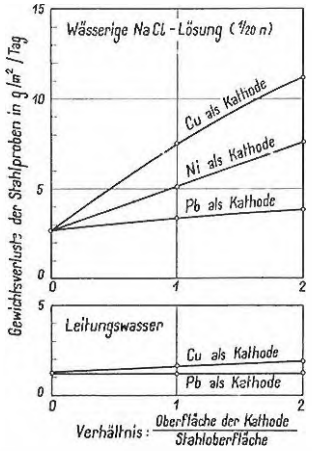



*Abb. 2.* Verstärkung der Stahlkorrosion durch Leitungswasser bzw. eine verdünnte wässerige Kochsalzlösung bei der Kombination von Stahl mit verschiedenen andern Metallen, nach Versuchen von U. R. Evans[8]. *Versuchsbedingungen:* 2,5 cm breite Stahlplättchen und 2,5 bzw. 5 cm breite Plättchen aus Blei, Nickel oder Kupfer 4 cm tief eingetaucht. Abstand der Plättchen 2,2 cm. Versuchsdauer 14 Tage bei Zimmertemperatur

Kupferkathoden als nur sehr wenig wirksam, offenbar wegen eines zu hohen elektrischen Widerstandes der Lösung. Das unterschiedliche Verhalten diverser Kathodenmaterialien ist nach Evans vor allem von ihrem Sauerstoffadsorptionsvermögen abhängig, weil nämlich im Falle von bloß teilweise eingetauchten Proben Sauerstoff in solchen Mengen in die Lösung eindringt, daß hiervon nur ein Teil kathodisch verbraucht wird.

In Sonderfällen, und zwar bei den Elementen mit vollständig eingetauchten Metallplatten, kann es allerdings vorkommen, daß die anodische Korrosionsbeschleunigung von der Natur des kathodischen Metalls praktisch ganz unabhängig wird. Dies ist der Fall, wenn die zur Kathode gelangende Sauerstoffmenge so gering ist, daß sie fortlaufend verbraucht wird.

b) Aus der Stellung der Metalle in der bekannten Spannungsreihe der Normalpotentiale (vgl. Tab. 1) lassen sich in der Regel noch keine endgültigen Schlüsse über das Verhalten von zu Elementen kombinierten Metallpaaren ziehen. Die aus thermodynamischen Daten berechneten, «normalen» Potentialwerte können sich nämlich infolge einer Bedeckung der Metalle mit natürlichen Oxydfilmen oder mit Reaktionsprodukten, welche erst bei der Korrosion selber entstehen, so stark

*Tab. 1.* Normalpotentiale der wichtigsten Metalle bei 25 °C, nach M. W. LATIMER[9]

| Laufende Nummer | Metall und entsprechendes Metallion | Normalpotential in Volt (Wasserstoffskala) |
|---|---|---|
| 1 | $Mg/Mg^{++}$ | − 2,34 |
| 2 | $Al/Al^{+++}$ | − 1,67 |
| 3 | $Zn/Zn^{++}$ | − 0,76 |
| 4 | $Cr/Cr^{+++}$ | − 0,71 |
| 5 | $Fe/Fe^{++}$ | − 0,44 |
| 6 | $Cd/Cd^{++}$ | − 0,40 |
| 7 | $Ni/Ni^{++}$ | − 0,25 |
| 8 | $Sn/Sn^{++}$ | − 0,14 |
| 9 | $Pb/Pb^{++}$ | − 0,13 |
| 10 | $Cu/Cu^{++}$ | + 0,34 |
| 11 | $Ag/Ag^{+}$ | + 0,80 |
| 12 | $Hg/Hg^{++}$ | + 0,85 |
| 13 | $Pt/Pt^{++}$ | + ca. 1,2 |
| 14 | $Au/Au^{+}$ | + 1,42 |

*Tab. 2.* Potentiale der wichtigsten Metalle in 1 % wässeriger Kochsalzlösung, gemessen nach 120stündigem Eintauchen, nach O. BAUER und O. VOGEL[10]

| Laufende Nummer | Metall | Potential in Volt (Wasserstoffskala) | Stellung in der Spannungsreihe der Normalpotentiale |
|---|---|---|---|
| 1 | Mg | − 1,31 | 1 |
| 2 | Zn | − 0,75 | 3 |
| 3 | Fe | − 0,47 | 5 |
| 4 | Cd | − 0,46 | 6 |
| 5 | Al | − 0,45 | 2 |
| 6 | Pb | − 0,20 | 9 |
| 7 | Sn | − 0,14 | 8 |
| 8 | Cu | + 0,06 | 10 |
| 9 | Ni | + 0,20 | 7 |
| 10 | Ag | + 0,28 | 11 |
| 11 | Hg | + 0,33 | 12 |
| 12 | Cr | + 0,43 | 4 |
| 13 | Au | + 0,50 | 14 |
| 14 | Pt | + 0,63 | 13 |

verändern, daß sich in der Reihenfolge der Potentiale beträchtliche Unterschiede ergeben. Über diese Verhältnisse orientieren u. a. die in Tab. 2 aufgeführten Potentialwerte, gemessen an Metallplättchen, die in 1 % wässerige Natriumchloridlösung eingetaucht waren. Bei der Betrachtung dieser Zahlen fällt vor allem eine starke Verschiebung der relativen Lage von Chrom und Aluminium «in edler Richtung» auf, was mit der Eigenschaft dieser beiden Metalle zusammenhängt, sich bereits an der Luft mit sehr dichten Oxydhäuten zu überziehen, welche auch gegenüber einer lufthaltigen NaCl-Lösung beständig sind.

Die Potentialverhältnisse von Korrosionselementen hängen außerdem sehr stark von der Temperatur der angreifenden Flüssigkeiten und kleinen Veränderungen ihrer Zusammensetzung ab. Bei unserem Beispiel, dem Metallpaar Zink/Eisen (vgl. Abb. 1), kann z. B. bei 60 °C ein vollkommener Polumschlag auftreten, wie dies aus folgender Zusammenstellung einiger Versuchsresultate von R. B. HOXENG und F. C. PRUTTON[11] hervorgeht:

| Zusammensetzung der Versuchslösung | Verhalten der Metalle bei 60 °C |
|---|---|
| 1. 130 mg/l $HCO_3$ (als $NaHCO_3$) | Zink hat praktisch gleiches Potential wie Eisen. |
| 2. 130 mg/l $HCO_3$ (als $NaHCO_3$) + 5 mg/l $NO_3$ (als $NaNO_3$) | Zink wird schon nach einer Stunde kathodisch und Eisen erleidet einen verstärkten Korrosionsangriff. |
| 3. 130 mg/l $HCO_3$ (als $NaHCO_3$) + 25 mg/l $SO_4$ (als $Na_2SO_4$) | Zink bleibt anodisch (wie beim Eintauchen in die wässerige NaCl-Lösung). |

Diese Beispiele belegen eindeutig, daß sich das Verhalten einzelner Metallpaare in Korrosionselementen nur dann sicher beurteilen läßt, wenn im konkreten Fall eine Reihe sich über längere Zeit erstreckende Potentialmessungen vorgenommen werden. Auch die auf Grund von Potentialmessungen in bestimmten Angriffslösungen aufgestellten Spannungsreihen, z. B. die Reihe der Tab. 2, sind nämlich nur von beschränkter Gültigkeit, weil sie lediglich die Verhältnisse nach einer bestimmten Eintauchzeit erfassen und damit einer mit der Zeit eventuell eintretenden Potentialverschiebung, einem möglicherweise gar erfolgenden Polwechsel keine Rechnung tragen. So entspricht die kathodische Wirksamkeit einzelner Metalle im von EVANS studierten Beispiel (vgl. Abb. 2) nicht ihren Potentialwerten in 1 % NaCl-Lösung nach 120 Stunden (siehe Tab. 2).

Endlich sei noch erwähnt, daß sich mit Halbleiteroxydschichten bedeckte Metalle, beispielsweise verzundertes Eisen, gegenüber dem gleichen Metall in blankem Zustand beim Eintauchen in wässerige Salzlösungen kathodisch verhalten; bei der Elementschaltung erleidet das blanke Metall hier demzufolge einen verstärkten Korrosionsangriff.

c) Korrodiert ein Metall in einer gegebenen Flüssigkeit unter Wasserstoffentwicklung, so wird die Intensität des anodischen Angriffs am Metall um so größer ausfallen, je leichter sich die Wasserstoffblasen auf dem kathodischen Metallstück zu bilden vermögen; in diesem Fall finden nämlich auf der Kathode folgende Umsetzungen statt:

$$2H_3O^+ + 2e \rightarrow 2H + 2H_2O \qquad (5a)$$

$$2H \rightarrow H_2\uparrow \qquad (5b)$$

Die Eigenschaft von Metallen, die Wasserstoffblasenbildung zu begünstigen, läßt sich zahlenmäßig erfassen mit Hilfe der sogenannten Wasserstoffüberspannung,

[9] H. H. UHLIG, *The Corrosion Handbook*, S. 1135 ff., New York 1948.

[10] O. BAUER und O. VOGEL, Mitt. Königl. Materialprüfungsamt *36*, 114 (1918).

[11] R. B. HOXENG und C. F. PRUTTON, Corrosion *5*, 330 (1949).

nämlich jener zusätzlichen Spannung, welche bei der Elektrolyse neben der Zersetzungsspannung des Elektrolyten überwunden werden muß, um die kathodische Wasserstoffentwicklung einzuleiten. Diese Größe steht jedoch in keinerlei Zusammenhang mit den Potentialwerten der kathodischen Metalle; sie hängt vor allem von der Löslichkeit des Wasserstoffs im Metall und der katalytischen Wirksamkeit der Metalloberfläche auf die Reaktion (5b) ab. So erhöht sich beispielsweise bei dem unter Wasserstoffentwicklung verlaufenden Angriff an Magnesium durch 3% wässerige Kochsalzlösung die korrosionsfördernde Wirkung kathodischer Metalle nach der Reihe

$$Hg < Zn < Mn < Pb < Cu < Ni < Fe < Al < Pt$$

diese Reihenfolge ihrerseits ohne jede Beziehung zur Spannungsreihe der Normalpotentiale[12].

### 2. *Belüftungselemente*

Ein solches Element, in Abb. 3 schematisch dargestellt, besteht aus zwei Platten aus dem gleichen Metall, beide in eine Elektrolytlösung getaucht, die letztere mit Hilfe einer für Anionen durchlässigen Wand in zwei Teile getrennt. Wird in die eine Hälfte der Lösung ein Luft- oder Sauerstoffstrom geleitet, so ergibt sich im äußeren Leiter ein elektrischer Strom, wobei die stärker «belüftete» Platte als Kathode des Elementes wirkt, die andere Platte dagegen (als Anode) einen verstärkten, nämlich anodischen Angriff erleidet.

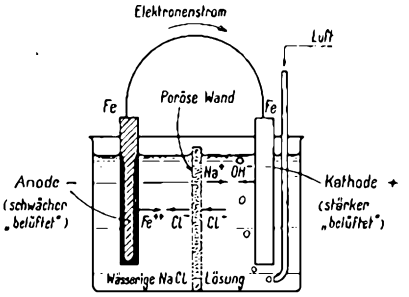



*Abb. 3.* Modell eines Belüftungselementes nach U. R. Evans[13]

Das Zustandekommen des elektrischen Stromes in einem derartigen Element wird von seinem Entdecker U. R. Evans[13] auf eine Verstärkung der Oxydfilme auf der kathodischen Platte, welche deshalb edler wird, zurückgeführt. Die Oxydfilme werden ja dnrch die wässerigen Lösungen nichtoxydierender Stoffe ständig abgebaut und bilden sich unter Einwirkung von gelöstem Sauerstoff fortgesetzt wieder.

Die Verstärkung des anodischen Abtrags sowie die Hemmung des kathodischen Angriffs treten in den Belüftungselementen allerdings nur auf, wenn die in Frage kommende Elektrolytlösung genügend große Leitfähigkeit besitzt. Bei geringen Leitfähigkeitswerten werden in Belüftungselementen nämlich bloß derart schwache Ströme fließen, daß sich die beiden Metallplatten so verhalten, wie wenn sie sich allein in der Lösung befänden: die stärker belüftete Platte wird unter diesen Umständen stärker korrodieren, obwohl sie als Kathode des Belüftungselementes wirkt.

## III. Kurzgeschlossene Makroelemente

### 1. *Korrosionen an Metallkombinationen*

Für die Praxis besonders wichtige Korrosionselemente ergeben sich, wenn sich zwei verschiedene, einem Korrosionsangriff ausgesetzte Metalle unmittelbar berühren, wie dies oft bei Flansch-, Niet- und Lötverbindungen zutrifft. Im Falle kurzgeschlossener Elemente dieser Art sind die infolge der Stromleitung auftretenden Korrosionseffekte in unmittelbarer Nähe der Berührungsgrenze Metall 1/Metall 2 am stärksten. Wie aus Abb. 4

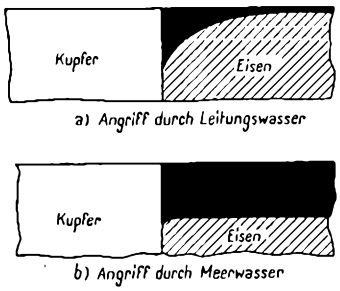



*Abb. 4.* Verlauf des Korrosionsangriffs an einem makroskopischen Kontaktelement; schematische Darstellung nach W. A. Wesley und R. H. Brown[14]

ersichtlich, kann es sogar bei der Einwirkung äußerst schwach leitender Flüssigkeiten, in diesem Falle Leitungswasser, zu einer deutlichen Verstärkung des anodischen Angriffs kommen. Obwohl auf die Einheit der Gesamtoberfläche des anodischen Metallstückes bezogene Korrosionsintensität beim Meerwasser größer ausfällt als beim Leitungswasser, wird die Festigkeit der Metallverbindung auch durch Leitungswasser merklich geschwächt, weil im letztern Fall ein tiefer Lokalangriff auftritt. Über die Ausmaße einer derartigen Lokalisie-

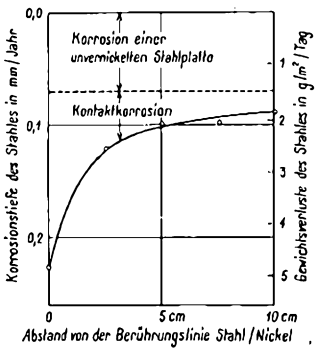



*Abb. 5.* Korrosion einer teilweise vernickelten Stahlplatte durch Leitungswasser (spezifische Leitfähigkeit $7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$) nach H. R. Copson[15]

[12] W. Kroenig und G. Kostyler, Z. Metallkde. *25*, 144 (1933).

[13] U. R. Evans, *Corrosion, Passivity and Protection*, 2. Auflage, London 1946.

[14] W. A. Wesley und R. H. Brown in H. H. Uhlig, *The Corrosion Handbook*, S. 481 ff.

rung der Angriffe orientiert die der Arbeit von H. R. Corson[15] entnommene Abb. 5.

Nach einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung von L. G. Gindin[16] können kurzgeschlossene Makroelemente sogar entstehen, wenn Metallkombinationen in säurehaltige unpolare Flüssigkeiten eingetaucht werden. Eine solche Elementbildung wurde z. B. an der Kombination Magnesium/Eisen, eingetaucht in 1,5-n-Lösung von Essigsäure in Isooctan beobachtet, obwohl die spezifische Leitfähigkeit dieser Versuchsflüssigkeit nur $3{,}3 \cdot 10^{-14}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ betrug (die Leitfähigkeit von reinem Wasser beträgt bekanntlich bei Zimmertemperatur $4 \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$). Bei diesen Versuchen korrodierte Magnesium am stärksten an der Kontaktstelle mit Eisen, während sich das letztere auf einer Entfernung von 0,2 mm vom Kontakt als vor dem Angriff vollkommen geschützt erwies.

Die Lokalisierung der Metallzerstörung ist bei Korrosionsangriffen unter Verbrauch von in der Flüssigkeit gelöstem Sauerstoff besonders stark ausgeprägt, falls die Oberfläche der Kathode ausgedehnt, jene der Anode dagegen relativ klein ist. Da hier die Kathode als zusätzliche Auffangfläche für den Sauerstoff wirkt, wird in einer gegebenen Zeit durch die Metallkombination als Ganzes weit mehr Sauerstoff aufgenommen als durch die kleine Anode allein, weshalb sich der dem kathodischen Sauerstoffverbrauch äquivalente anodische Korrosionsvorgang beträchtlich verstärkt. Ein sprechendes Beispiel hierfür zeigt Abb. 6, welche einige Versuchsresultate von G. Seelmeyer[17] graphisch dargestellt wiedergibt.

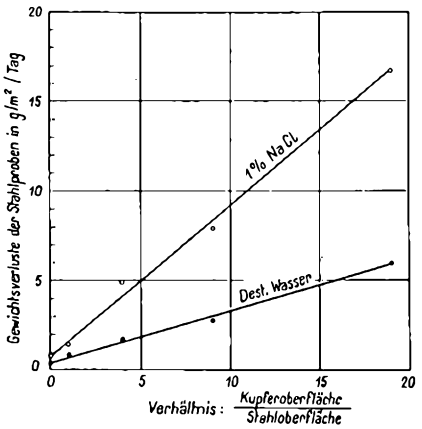



*Abb. 6.* Verstärkung der Stahlkorrosion durch destilliertes Wasser bzw. eine wässerige Kochsalzlösung bei Kombination des Stahls mit Kupfer, nach Versuchen von G. Seelmeyer[17]. *Versuchsbedingungen:* Kreiselförmige Stahlproben von 3,5 cm Durchmesser mit eingepreßten Kupferkernen verschiedener Größe am Boden von Glaszylindern gelegt und 3 cm dick mit den Versuchsflüssigkeiten überschichtet. Lagerung unter Luftzutritt bei 20 °C. Versuchsdauer 60 Tage

Dieser sehr wichtige Umstand des Verhältnisses der «Oberfläche der Kathode : Oberfläche der Anode» erklärt viele Fälle erheblicher Lokalkorrosion, so beispielsweise örtliche Angriffe auf Nieten aus Metallen von anodischem Verhalten (vgl. Abb. 7), wie die Bildung tiefer

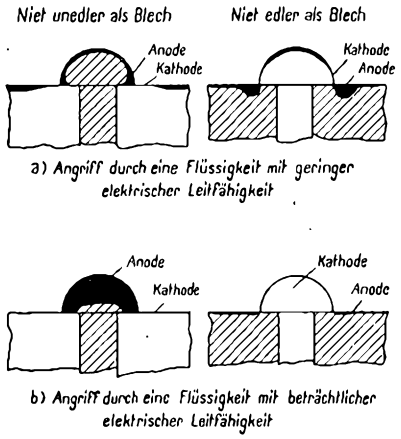



*Abb. 7.* Schematische Darstellung der Korrosion bei Nietverbindungen

Angriffslöcher bei rissigen Schutzüberzügen aus kathodisch wirkenden Metallen oder lückenhaften Zunderschichten (vgl. Abb. 8).

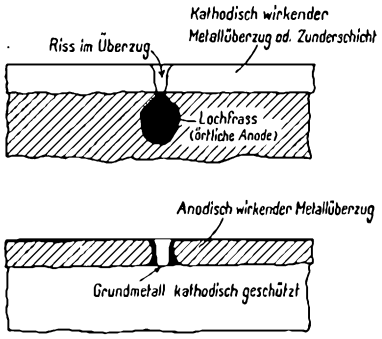



*Abb. 8.* Schematische Darstellung der Korrosion an Metallen, welche, mit leitenden Schutzschichten bedeckt, wässerigen Elektrolytlösungen ausgesetzt wurden

### 2. *Lokalangriffe ungleichmäßig «belüfteter» Metalle*

Die zwei wichtigen Fälle kurzgeschlossener Belüftungselemente, wie sie in Abb. 9 schematisch dargestellt werden, gehen auf die bekannten Untersuchungen von U. R. Evans[13] zurück.

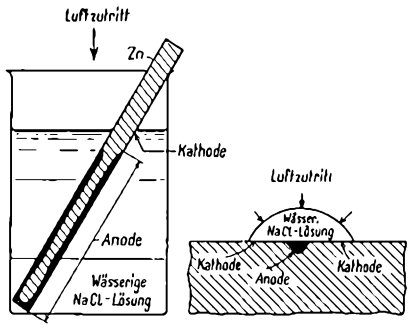



*Abb. 9.* Beispiele von typischen Makrobelüftungselementen nach U. R. Evans[13]

[15] H. R. Corson, Trans. Electrochem. Soc. *84*, 71 (1943).
[16] L. H. Gindin, Doklady Akad. Nauk. USSR *73*, 515 (1950); Chem. Abstr. *45*, 524 (1951).
[17] G. Seelmeyer, Korros. u. Metallsch. *19*, 38 (1943).

Im Falle eines in eine Elektrolytlösung nur teilweise eingetauchten Metallstreifens verhält sich die sich knapp unter dem Flüssigkeitsmeniskus befindende, am stärksten belüftete Partie der Metalloberfläche kathodisch, die restliche, eingetauchte Oberfläche dagegen anodisch. In Anbetracht der großen Anodenfläche und der kleinen Kathodenfläche bildet eine solche Elementbildung zwar keine besondere Gefahr für das Metallstück (keine örtlichen Anfressungen). Demgegenüber ist unter einem Tropfen das Verhältnis der Elektrodenoberflächen bereits weniger günstig, so daß an der schwächst belüfteten Metallstelle unter der Tropfenmitte mitunter deutliche Vertiefungen entstehen.

Gefährlich müssen sich Belüftungselemente vor allem in Rissen und Spalten des blanken Metalles auswirken. Da die Luft in solche Vertiefungen langsamer gelangt als auf die restliche Metalloberfläche, verhält sich der Grund einer Spalte anodisch und unterliegt daher verstärktem Angriff, wobei dieser zu sehr tiefen Anfressungen führen kann.

Auch durch Ablagerung von Fremdkörpern, welche den Sauerstoffzutritt behindern oder ganz unterbinden, können Teile der Metalloberfläche zu örtlichen Anoden werden und einen intensiveren Korrosionsangriff erleiden.

### IV. Elementbildung und chemische Korrosionsreaktionen bei flächenmässig erfolgenden Metallangriffen

Eine Elementbildung ist auch denkbar, wenn die in Frage kommenden Metallobjekte aus einer einzigen Metallsorte bestehen und die angreifende Flüssigkeit keinerlei wahrnehmbare Konzentrationsunterschiede an gelöstem Sauerstoff oder anderen aggressiven Agenzien aufweist. Da die Oberfläche von Metallen niemals vollkommen homogen ist und daher notwendig gewisse Potentialunterschiede aufweisen wird, liegt die Annahme nahe, daß die Metalloberfläche bei der Berührung mit einer leitenden Flüssigkeit zum Sitz von ungezählten, kleinsten, kurzgeschlossenen Elementen wird (diese üblicherweise als Lokalelemente bezeichnet).

Die Anfänge der Lokalelementtheorie gehen auf die bereits vor rund hundertzwanzig Jahren veröffentlichten Arbeiten des Genfer Physikers A. DE LA RIVE[18] zurück. Er beobachtete, daß Zinkproben verschiedener Reinheit um so rascher in verdünnten wässerigen Schwefelsäurelösungen korrodieren, je mehr Fremdmetalle sie als Verunreinigungen enthalten, und deutete diese Versuchsergebnisse durch die Annahme einer den Korrosionsangriff einleitenden Elementbildung zwischen den zinkreichen Körnern einerseits und den Verunreinigungen an den Korngrenzen auf der andern Seite.

Diese Theorie, der zufolge sich die Metalle hervorragender Homogenität als besonders korrosionsbeständig erweisen sollten, wurde in den letzten Dezennien in vielen Laboratorien überprüft. Dabei hat es sich jedoch gezeigt, daß die Feststellungen von DE LA RIVE über die entscheidende Rolle der Homogenität der Metalle bzw. ihrer Reinheit nur für bestimmte Metalle und Angriffsmedien gelten können, und zwar nur dann, wenn die Korrosion unter Wasserstoffentwicklung stattfindet. Die Verunreinigungen können nämlich bei jenen Metallen, auf welchen sich Wasserstoff nur träge entwickelt, als Stellen lokal geringer Wasserstoffüberspannung wirken, insofern sie selber nur geringe Wasserstoffüberspannung besitzen. Da technisch reines Zink der Wasserstoffentwicklung einen beträchtlichen Widerstand entgegensetzt, eignet es sich sehr gut zur Vorführung des DE-LA-RIVE-Effektes; bei besonders sorgfältig gereinigten Zinksorten dagegen kann dieser Widerstand nach H. C. LANCASTER[19] weitgehend wegfallen und kommt es in wässerigen Lösungen nichtoxydierender Säuren zu energischer Korrosion.

Die Theorie der Lokalelemente wurde in den letzten Jahrzehnten namentlich von W. J. MÜLLER[20] auf eine neue Basis gestellt, indem sie auf die Korrosionsangriffe unter Verbrauch von Luftsauerstoff oder andern Oxydationsmitteln ausgedehnt wurde. Darnach bilden sich auf der Metalloberfläche Elemente, bei denen die unsichtbaren Oxydfilme die Rolle von Kathoden spielen, währenddem das Metall bei den Poren der Oxydfilme anodisch in Lösung geht.

R. B. MEARS und H. B. BROWN[21] veröffentlichten 1941 eine Liste der verschiedenen Ursachen, die Anlaß zur Bildung von Potentialunterschieden an Metalloberflächen und damit zur Lokalelementbildung geben können. Sie erwähnen u. a. Fremdphasen an den Korngrenzen, Spannungsunterschiede im Metall infolge einer ungleichmäßigen Kaltreckung oder Wärmebehandlung, unterschiedliche Belüftung verschiedener Stellen der Metalloberfläche infolge ihrer Rauheit oder örtlicher Kratzer, ungleichmäßige Erwärmung usw. C. WAGNER und W. TRAUD[22] nehmen sogar an, daß Elementbildung selbst auf den ganz homogenen Oberflächen, etwa solchen flüssiger Metallamalgame, besteht, wobei «kathodische und anodische Teilvorgänge an der Grenzfläche Metall/Lösung in ständigem Wechsel mit statisch ungeordneter Verteilung von Ort und Zeitpunkt des Einzelvorganges aufeinanderfolgen».

Werden die bei der Besprechung von Makroelementen gewonnenen Erkenntnisse auf die Bildung von Mikro- und Submikroelementen übertragen, so wird gelten, daß solche Elemente auch bei der Berührung von Metallen mit sehr schwach leitenden Flüssigkeiten entstehen können, weil die anodischen und kathodischen Stellen sehr nahe beieinander liegen werden. So ist z. B. ohne weiteres denkbar, daß sich solche Elemente am Angriff von Magnesium oder Eisen durch in Isooctan gelöste Essigsäure beteiligen, wie es auch von GINDIN behauptet

[18] A. DE LA RIVE, Ann. Chem. Phys. *43*, 425 (1830).

[19] H. C. LANCASTER, Trans. Faraday Soc. *19*, 920 (1924).

[20] W. J. MÜLLER, Korros. u. Metallsch. *11*, 25 (1935), *12*, 132 (1936), *13*, 144 (1937), *16*, 365 (1940).

[21] R. B. MEARS und H. B. BROWN, Ind. Eng. Chem. *33*, 1001 (1941).

[22] C. WAGNER und W. TRAUD, Z. Elektrochem. *44*, 391 (1938).

wird (vgl. Abschnitt III, 1). Trotzdem bestehen noch keine eindeutigen Beweise für die Behauptung, daß die Lokalelemente den einzigen Mechanismus von Korrosionsangriffen darstellen. Es ist vielmehr auch heute noch die Annahme durchaus berechtigt, daß sich bei den Korrosionsvorgängen gleichzeitig mit elektrochemischen Erscheinungen an Lokalelementen auch rein chemische Reaktionen abspielen, bei denen sich die Moleküle des Angriffsmittels mit den Metallionen umsetzen.

Für eine derartige Deutung der Korrosionsvorgänge bildet die 1932 von E. PIETSCH[2,3,4] entwickelte Adsorptionstheorie, welche in jüngster Zeit von H. GRUBITSCH[23] in Erinnerung gerufen wurde, nach wie vor eine geeignete Grundlage. Nach PIETSCH wird jeder Korrosionsvorgang durch die Adsorption von Ionen oder Molekülen des Angriffsmittels an den energetisch hierzu günstigsten Stellen der Metalloberfläche (wie Korngrenzen und Störstellen im Gitter) eingeleitet. Aus den Adsorptionsverbindungen bilden sich hernach echte chemische Verbindungen, welche sich entweder in der Flüssigkeit lösen oder aber auf der Metalloberfläche als Deckschichten verbleiben. Liegt das angreifende Agens in weitgehend ionisierter Form vor, so entstehen Lokalelemente, wie z. B. beim Angriff von Zink durch verdünnte wässerige Schwefelsäure: von den in diesem Fall entstehenden Adsorptionsverbindungen $Zn \cdot SO_4^{++} \; n\text{-}H_2O$ und $Zn \cdot H_3O^+$ wird sich die erstere in $ZnSO_4$ umwandeln, wobei das freigewordene Elektron auf der Metalloberfläche zum adsorbierten Wasserstoffion wandert und unter Wasserstoffbildung verbraucht wird. Enthält eine Säurelösung auch undissoziierte Säuremoleküle, so werden ebenfalls diese auf der Metalloberfläche absorbiert, darnach Reaktionen stattfinden, die sich kaum in einen anodischen und kathodischen Teilprozeß zerlegen lassen wie die folgenden:

$$Zn \cdot 2HA \rightarrow ZnA_2 + 2H \qquad (6a)$$

$$2H \rightarrow H_2 \qquad (6b)$$

$$ZnA_2 \rightarrow \underbrace{Zn^{++} \cdot n\text{-}H_2O + 2A^-}_{\text{gelöstes Salz}}$$

Dabei wird der Angriff auch hier an den energetisch bevorzugten Korngrenzen einsetzen und rein äußerlich an eine Elementbildung erinnern.

Die intensiven Korrosionsvorgänge, bei denen rein chemische Primärreaktionen wesentlich beteiligt sein dürften, sind zahlreicher, als üblicherweise angenommen wird. Vor allem gehören hierher die Angriffe durch die typischen Nichtelektrolyte, beispielsweise die von einer energischen Wasserstoffentwicklung begleitete Einwirkung von wasserfreiem Methanol auf Magnesium[21] oder Angriffe durch in Nichtelektrolyten gelöste Säuren wie Reaktionen zwischen Zink und alkoholischen oder ätherischen HCl-Lösungen[25] oder zwischen Magnesium und alkoholischen Essigsäurelösungen[26]. In einer wichtigen Arbeit aus diesem Gebiet stellen beispielsweise M. SCLAR und M. KILPATRICK[26] fest, daß sich an der Reaktion zwischen Magnesium und säurehaltigem Äthylalkohol ausschließlich undissoziierte Alkoholmoleküle beteiligen; aus der Berechnung der Zahl der Zusammenstöße zwischen Molekülen und Ionen einerseits und der Metalloberfläche anderseits geht nämlich hervor, daß alle auf die Metalloberfläche prallenden solvatisierten Wasserstoffionen nur rund $10^{-10}$%(!) des gesamten Angriffs einleiten konnten.

Eine Anwendung der Berechnung von SCLAR und KILPATRICK auf den Fall der explosionsartigen Reaktion zwischen Wasser und Natrium ergibt, daß auch hier eine rein chemische Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und Metall bestehen muß.

Selbst bei Metallangriffen durch verschiedene, gut leitende wässerige Elektrolytlösungen ist wahrscheinlich, daß die primären Korrosionsvorgänge neben elektrochemischen auch rein chemische Reaktionen darstellen. Ein sehr instruktives Beispiel hierfür findet sich in der Arbeit von M. R. GIRARD[27] über den Angriff verschiedener wässeriger Säurelösungen auf Stahl, aus der hervorgeht, daß die Angriffsintensität stärker vom Gesamtsäuregehalt abhängt als von den *p*H-Werten (Abb. 10).

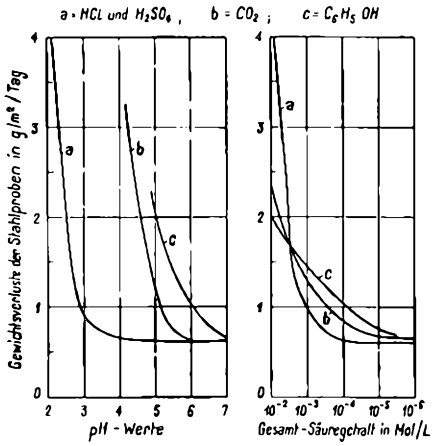



*Abb. 10.* Korrosionsangriffe an Stahlproben durch wässerige Lösungen verschiedener Säuren, nach M. R. GIRARD[27]

Auch M. CENTNERSZWER[28] befürwortet die Möglichkeit einer rein chemischen Wirkung zwischen Säuremolekülen und Metalloberfläche; in einer seiner Arbeiten äußert er sogar die Ansicht, daß sich beim Angriff von Aluminium durch wässerige Salzsäurelösungen nicht die Wasserstoffionen, sondern die undissoziierten Säuremoleküle und Chlorionen mit dem Metall umsetzen. Analoge Gesichtspunkte ergeben sich auch aus den Veröffentlichun-

[23] H. GRUBITSCH, Arch. Metallkde. *3*, 394 (1949).
[24] P. SCHLÄPFER und A. BUKOWIECKI, Schweiz. Arch. *43*, 986 (1949); Métaux & Corr. *24*, 267 (1948).
[25] F. ZECCHINI, Gazz. Chim. Ital. *37*, 466 (1897).
[26] M. SCLAR und M. KILPATRICK, J. Amer. Chem. Soc. *59*, 586 (1937).
[27] M. R. GIRARD, Rev. Métallurgie *23*, Mem., 361 (1926).
[28] M. CENTNERSZWER, Z. physik. Chem. *141*, 297 (1929).

gen von J. N. BRÖNSTEDT und N. L. KANE[29] sowie von M. KILPATRICK und J. H. RUSHTON[30]. U. R. EVANS nimmt in seinem Werke über die Korrosionsprobleme[13] an, daß auch die Rostbildung in reinem sauerstoffhaltigem Wasser vorwiegend auf einer chemischen Wechselwirkung zwischen Eisen, Wasser und Sauerstoff beruht. Dagegen rosten die nur teilweise in wässerige Salzlösungen eingetauchten Eisenproben nach EVANS praktisch ausschließlich unter Beteiligung von Lokalelementen[31]. H. GRUBITSCH und seine Mitarbeiter[32] vertreten allerdings die Auffassung, daß die Rostbildung von in lufthaltige Salzlösungen eingetauchtem Eisen teilweise auf eine direkte Oxydation der Eisenoberfläche durch den gelösten Sauerstoff zurückgeht.

Diese Beispiele beweisen zur Genüge, daß sich an den primären Korrosionserscheinungen sowohl elektrochemische Ionenreaktionen wie auch rein chemische Reaktionen beteiligen können. Es ist daher unzweckmäßig, ja überhaupt unmöglich, eine Grenze zwischen «elektrochemischer» und «chemischer» Korrosion zu ziehen. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Korrosionsmechanismen ist bei den praktischen gleichmäßigen Angriffen (Flächenkorrosion) übrigens von einem nur theoretischen Interesse, weil hier die gefährlichste Wirkung von Korrosionselementen mit ihrer Lokalisierung der Metallzerstörung nicht in Frage kommt.

Eine Sonderstellung des Wassers als besonders korrosionsförderndes Medium kann im Sinne der obigen Erwägungen nicht darauf zurückgeführt werden, daß es die angreifenden Stoffe ionisiert und dadurch die Bildung von Lokalelementen fördern würde. Eine Begünstigung von Korrosionsprozessen durch Wasser beruht wohl weit eher auf der guten Löslichkeit zahlreicher Korrosionsprodukte in Wasser und der Beteiligung von Wasser an chemischen Korrosionsvorgängen, wie z. B. der Überführung von Oxyden in porösere Hydroxyde, u. dgl. Die Eigenschaft von Wasser, die Korrosionsprodukte gut zu lösen oder zumindest zu peptisieren, hängt zusammen mit seinem ausgesprochen polaren Charakter, welches sich in einer hohen Dielektrizitätskonstante äußert. Näheres darüber siehe in den Veröffentlichungen von P. SCHLÄPFER und A. BUKOWIECKI[24,33].

Lösen sich die Korrosionsprodukte gleichfalls in einem nichtwässerigen Medium gut, so kommt es auch hier zu starken Angriffen, obschon ein äußerst geringer Teil des primären Korrosionsvorgangs auf Elementbildung beruhen kann. Als Beispiel hierfür sei nochmals die sehr intensive Reaktion zwischen dem wasserfreien Methanol und Magnesium erwähnt, die überraschenderweise gerade durch Wasserzusätze gehemmt wird, weil sich dann an Stelle des methanollöslichen Alkoholates ein unlösliches Hydroxyd bildet[24]. Dabei sei betont, daß beim Eintauchen von Metallen in wasserhaltige Nichtelektrolyte sich bereits sehr geringe Wassermengen als selbständige Phasen auf der Metalloberfläche abscheiden können, sobald ein kritischer, von der Wasseraufnahmegrenze der Flüssigkeit abhängiger Wassergehalt überschritten wird[24,33]; in solchen Fällen verhält sich das Metall wie in einem feuchten Gas, indem es dem Angriff durch eine dünne, wasserreiche Schicht ausgesetzt ist.

## V. Mechanismus der Bildung von Korrosionsrissen

Verschiedene Metallegierungen, seltener auch Reinmetalle, werden namentlich in mechanisch verspanntem Zustand von bestimmten Agenzien derart angegriffen, daß sich an Stelle einer allgemeinen Oberflächenabtragung oder lokaler Anfressungen tief ins Innere der Werkstücke eindringende interkristalline oder quer durch die Kristalle verlaufende, intrakristalline Korrosionsrisse bilden. Diese Korrosionsart ist mit besonderen Werkstoffzuständen verknüpft, die durch die Herstellungsart, den Verformungsgrad und die Wärmebehandlung bedingt sind. Sie tritt z. B. in folgenden Fällen auf: an unlegierten Stählen in heißen konzentrierten wässerigen Lösungen von Alkalien oder Alkalinitraten (interkristalline Risse), an unlegierten Stählen in wässeriger Blausäurelösung (intrakristalline Risse), an austenitischen Chromnickelstählen in sauren Kochsalzlösungen (intrakristalline, bei fehlerhafter Wärmebehandlung interkristalline Risse), an verschiedenen Messingsorten in ammoniakalischen Lösungen (interkristalline, seltener auch intrakristalline Risse), an Aluminiumlegierungen vom Typus Al–Cu oder Al–Mg in sauren Kochsalzlösungen (interkristalline Risse) usw. Sehr gute Literaturreferate über die Bildung von Korrosionsrissen stammen von E. BEERWALD[34], J. J. HARWOOD[35], U. R. EVANS[36] und G. WASSERMANN[37].

Die Entstehung der Korrosionsrisse wird heute durchweg auf eine Elementbildung zurückgeführt, so nach einer recht verbreiteten Deutung von DIX jr. (vgl. [35]), daß sich in Metallstücken, und zwar vorwiegend an den Korngrenzen, geringe Mengen Fremdphasen befinden, welche einem sehr starken Angriff unterliegen, falls sie sich bei der Berührung mit dem aggressiven Medium relativ zum Grundgefüge anodisch verhalten. Die erhebliche Angriffsintensität läßt sich dann nämlich auf das sehr geringe Verhältnis der Anodenfläche zur Kathodenfläche zurückführen. Befindet sich die Legierung in innerlich verspanntem Zustand oder ist sie äußerer mechanischer Beanspruchung unterworfen (Korrosionsermüdung), so werden die entstehenden Anfressungen

[29] J. N. BRÖNSTEDT und N. L. KANE, J. Amer. Chem. Soc. *53*, 3624 (1931).
[30] M. KILPATRICK jr. und J. H. RUSHTON, J. Physic. Chem. *34*, 2180 (1930).
[31] U. R. EVANS, Métaux & Corr. *22*, 184 (1947).
[32] H. GRUBITSCH, E. VOUTILAINEN und H. VÄYRYNEN, Werkstoffe u. Korros. *1*, 477 (1950).
[33] P. SCHLÄPFER und A. BUKOWIECKI, Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas- & Wasserfachmänner *28*, 105, 129 (1948).
[34] E. BEERWALD, Metallwirtschaft *23*, 174 (1944).
[35] J. J. HARWOOD, Corrosion *6*, 249, 290 (1950).
[36] U. R. EVANS, Corrosion *7*, 238 (1951).
[37] G. WASSERMANN, Fiat Review *31*, 266 (1948).

mechanisch erweitert, wobei immer wieder neue, von Deckschichten freie Metallstellen zum Vorschein kommen, die besonders korrosionsanfällig sind.

Für eine derartige Deutung der Rißkorrosionen sprechen u. a. die durch exakte Meßmethoden nachweisbaren Potentialdifferenzen zwischen dem Innern der Metallkristalle und ihren Randzonen, welche von BROWN für den Fall einer Reihe von Aluminiumlegierungen gemessen wurden[36]. Als weiteren Beweis für die elektrochemische Natur der Rißkorrosion wird auch die Feststellung betrachtet, daß die Rißbildung an kathodisch geschalteten Metallstücken vielfach ausbleibt.

Ohne die Möglichkeit einer Beteiligung von elektrochemischen Elementen an der Rißbildung bestreiten zu wollen, ließe sich auch hier, dem Gedankengang von PIETSCH folgend, die Auffassung vertreten, daß bestimmte Stellen im Innern des Werkstückes ein besonders großes Adsorptionsvermögen aufweisen und daher einem selektiven Angriff anheimfallen, an welchem sich neben den Ionen auch die Moleküle des Angriffsmittels maßgebend beteiligen können.

Die auf einer Elementbildung beruhenden Deutungsversuche für die Rißkorrosionen wurden übrigens mehrfach scharf kritisiert, so beispielsweise von ALTHOF[38], welcher eine eigene Theorie entwickelt hat, der zufolge der primäre Akt eines rißartigen Werkstoffzerfalls auf einem sprunghaften, durch besondere Angriffsagenzien bedingten Verlust von Valenzelektronen an bestimmten Stellen des Metalles beruhen soll.

## VI. Schlußfolgerungen

Aus den obigen Darlegungen geht hervor, daß sich elektrochemische Elemente auf einer Metalloberfläche bei jedem Korrosionsvorgang bilden können, also selbst dann, wenn Metalle von Flüssigkeiten berührt werden, welche den elektrischen Strom nur sehr schwach leiten. Anderseits muß jedoch angenommen werden, daß sich außer elektrochemischen Vorgängen unter Elementbildung ebensosehr rein chemische Reaktionen zwischen den Molekülen des Angriffsmittels und der Metalloberfläche an den primären Korrosionsvorgängen beteiligen. Solche chemische Reaktionen sind wohl für die Metallangriffe durch Nichtelektrolyte besonders typisch, können jedoch neben elektrochemischen Vorgängen auch dort auftreten, wo die angreifenden Flüssigkeiten (wässerige Elektrolytlösungen) eine recht beträchtliche Leitfähigkeit aufweisen.

Die bisher übliche Unterscheidung zwischen den elektrochemischen und chemischen Korrosionsangriffen ist daher in manchen Fällen recht unsicher, ganz abgesehen davon, daß diese Unterscheidung oft mehr eine Frage der formellen Beschreibung oder Gegenstand rein hypothetischer Erwägungen als eine experimentell gesicherte Tatsache darstellt, im übrigen sehr wohl auch vielfache Übergänge und Überlagerungen der beiderlei Erscheinungen möglich sind. Gegeben wäre es, zwischen Korrosionsangriffen unter vorwiegender Beteiligung von elektrochemischen Vorgängen und Korrosionsvorgängen unter vorwiegender Mitwirkung eigentlich chemischer Reaktionen zwischen Metall und undissoziierten Molekülen des Angriffsmittels zu unterscheiden.

Eine Elementbildung bedeutet, verglichen mit den rein chemischen Angriffen, an sich noch keine erhöhte Gefahr für die korrodierenden Metalle; auch chemische Reaktionen bedingen nämlich häufig starke Metallzerstörungen. Gefährlich sind die Korrosionselemente jedoch stets dann, wenn sie zu einer Lokalisierung des Angriffs führen, was sich besonders bei den Makroelementen mit kleiner Anode und großer Kathode sehr ausgesprochen geltend macht. Dabei ist zu betonen, daß derartige örtliche Angriffe allerdings auch auftreten können, wenn die angreifende Flüssigkeit nur geringe Leitfähigkeit aufweist.

[38] F. C. ALTHOF, Z. Metallkde. *36*, 177 (1944); Metallforschung *2*, 321 (1947).

# Grilon als Kunststoff*

Von Dr. R. GABLER

Holzverzuckerungs-AG., Domat/Ems

(Schluß)

## II. Die Verarbeitung von Grilon nach Spritzguß- und Strangpreßverfahren

Das bevorzugte Verfahren zur Herstellung von geformten Teilen aus Grilon ist das *Spritzgußverfahren*. Das Formpressen von Polyamiden macht große Schwierigkeiten und hat bis jetzt keine Bedeutung erlangt. Für die spanabhebende Verarbeitung bevorzugt man den Weg über Spritzguß- oder stranggepreßte Rohlinge, die nachträglich bearbeitet werden. Grilon kann auf handelsüblichen Spritzgußmaschinen mit nur geringfügigen oder gar keinen Änderungen verarbeitet werden (Abb. 9). Selbstverständlich muß den Materialeigenschaften genauestens Rechnung getragen werden; diese Eigenschaften sind vor allem: die Neigung, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, die Dünnflüssigkeit bei hohen Temperaturen und der scharfe Übergang vom dünnflüssigen zum festen Zustand.

Das Grilon kommt in luftdicht verschlossenen Behältern oder in Kunststoffbeuteln zu 5 kg Inhalt zum

* Vortrag, gehalten am 7. November 1951 auf dem Fachkurs des Verbandes Schweizerischer Gummi- und Thermoplastindustrieller, Zürich. Teil I: Chimia *6*, 77 (1952).

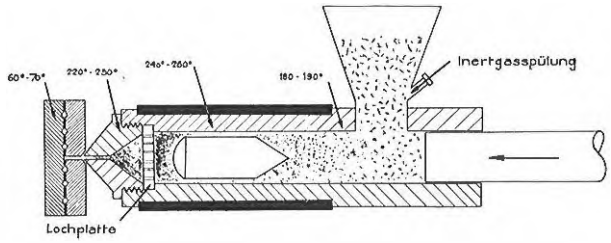



*Abb. 9.* Spritzgußmaschine, schematisch

Versand, und zwar mit einem Wassergehalt von ca. 0,1 %. Ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen kann das Spritzpulver höchstens 1–2 Stunden an der Luft oder in der Maschine verweilen, weil es sonst wieder unzulässige Mengen Wasser aufnimmt. Mit feuchtem Pulver gespritzte Körper werden unansehnlich, sie erhalten eine fleckige, matte Oberfläche, gelegentlich sogar Lunkerstellen im Innern, und verlieren an Homogenität und Festigkeit. Grilon-Pulver, die länger als 2 Stunden offen an der Luft gestanden haben, sollte man deshalb keinesfalls direkt verspritzen, sondern erst noch einmal trocknen. Eine Trocknung bei 105° innert 12 Stunden in flach ausgebreiteter Schicht ist ausreichend, um das Pulver wieder einsatzfähig zu machen. Steht ein Vakuumtrockner zur Verfügung, so kann die Trockenzeit auf 4–6 Stunden gekürzt oder die Temperatur auf 80–90° gesenkt werden. Auch Angußreste oder sonstige Abfälle sollten zerkleinert und getrocknet werden, ehe sie gemeinsam mit Frischmaterial wieder verspritzt werden.

Wenn beim Spritzen von Grilon etwas Schwierigkeiten bereitet, so ist es in den meisten Fällen die Eigenschaft, daß die Schmelze bei hohen Temperaturen so sehr dünnflüssig ist. Mehr als bei anderen Thermoplasten neigen die Polyamidschmelzen dazu, zwischen Dichtflächen auszutreten und an der Düse nach dem Schuß nachzufließen. Besonders gefährlich ist das Zurücktreten von Schmelze hinter den Spritzkolben, weil das dort erstarrende, am Kolben haftende, zähe Material die Kolbengleitbahn beschädigen kann. Man achte deshalb auf gute Einpassung des Kolbens in den Zylinder. Das Kolbenspiel sollte bei mittleren Maschinen 5-10/100 mm nicht überschreiten. Das gleiche gilt übrigens auch für die Schneckenpressen, bei denen das Übel des Rückwärtsförderns gern in Erscheinung tritt. Allererste Voraussetzung für das Unterdrücken des Zurückpressens ist natürlich eine sorgfältige Anpassung der Heizleistung an Schußgewicht und Schußzahl, damit nicht unnötig viel Wärme zugeführt wird und die rückwärtigen Teile in der Nähe des Einfülltrichters übermäßig erhitzt werden. Schließlich kann man – wenn die bisher aufgeführten Maßnahmen nicht ausreichen – den Spritzkolben mit Druckluft oder Wasser von innen kühlen.

Das Nachfließen an der Düsennase kann durch eine Packung von Filterplatten weitgehend unterdrückt werden. Eine geeignete Bohrung im Spritzkopf zur Aufnahme von drei bis vier solcher Filterplatten läßt sich an jeder Maschine leicht anbringen. Die Filterplatten einer mittleren Maschine von 150–200 g Schußgewicht sollten 8 mm stark sein und Bohrungen von 0,8 mm besitzen. Die Lochzahl sollte gleich der maximalen Schußleistung dividiert durch 2 sein, also 100 Loch bei einer 200-g-Maschine. Wird die Schußleistung nicht voll ausgenutzt, so ist es zweckmäßig, zwei, drei oder vier Platten übereinander einzulegen, wobei man natürlich durch Paßstifte Sorge tragen muß, daß die Bohrungen genau übereinanderliegen. Es hat sich nicht bewährt, zusätzlich zu den Filterplatten noch Drahtsiebe vorzulegen. In der Maschenfeinheit, die notwendig wäre, eine bessere Filtrierwirkung als die Lochplatten zu erzielen, halten die Siebe den hohen Drücken und Spritzgeschwindigkeiten nicht lange stand. Bei den Schneckenpressen können dagegen solche Siebe mit großem Nutzen eingesetzt werden.

Eine völlige Versicherung gegen das Nachfließen von Schmelzgut nach dem Schuß gibt jedoch nur ein automatischer Außenverschluß oder eine sogenannte Selbstschlußdüse, wie sie von manchen Spritzmaschinenfabriken gebaut wird. Aber auch wenn man eine solche automatisch schließende Maschine besitzt, sollte man auf die Filterplatten nicht verzichten, da sie noch weitere wichtige Aufgaben zu erfüllen haben, nämlich Homogenisierung der Schmelze und Rückhaltung von nicht völlig verflüssigten Körnern der Spritzgußmasse.

Die Gefahr des nicht völligen Aufschmelzens ist bei Polyamiden größer als bei den übrigen Thermoplasten wegen der bereits einleitend erwähnten besonderen thermischen Eigenschaften, nämlich hoher, *scharfer Schmelzpunkt*, *Kristallinität* und *ausgeprägte Schmelzwärme*.

Über die Temperaturverteilung in Spritzgußmaschinen können für die Verarbeitung von Grilon keine allgemein gültigen Angaben gemacht werden, da die Betriebsbedingungen nicht allein von Bauart und Größe der Maschine, sondern noch von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängen, darunter auch von den gestaltlichen Verhältnissen des Spritzlings. Die tiefstmöglichen Zylindertemperaturen bei geringer Belastung der Maschine und gedrungenen Formkörpern kommen nahe an den Schmelzpunkt des Grilons von 215° heran. Bei maximaler Beanspruchung der Maschine und komplizierten Formteilen mit dünnwandigen Stellen können Temperaturen von 240–250°, gelegentlich sogar 260° notwendig werden. Sehr wichtig ist eine einwandfreie Temperaturmessung, die am zuverlässigsten mit geeichten und kompensierten Thermoelementen realisiert werden kann. Bei den meisten handelsüblichen Maschinen älterer Bauart genügen die Meß- und Regeleinrichtungen nicht den Anforderungen, die die Polyamide in dieser Hinsicht stellen, und es ist sehr zu empfehlen, beim Übergang auf Polyamidmassen einige zusätzliche Meßstellen einzubauen, z. B. eine in Düsennähe und eine in der Nähe des Einfülltrichters. An dieser Stelle soll die Temperatur nicht mehr als 180–185° betragen, sonst können Störungen im Nachfluß des Materials eintreten. An der Düse sollte die Temperatur etwa gleich der Zylindertemperatur sein, eher

etwas niedriger, aber keinesfalls wesentlich höher als im Zylinder. Die Schmelze neigt dann sehr leicht zur Blasenbildung. Vor Beginn des Spritzens überzeuge man sich stets, daß die Schmelze frei von Blasen oder knötchenförmigen Verdickungen austritt und etwa die Konsistenz eines zähflüssigen Honigs besitzt. Enthält die Schmelze Blasen, so ist dies meist die Folge von Überhitzungen im Spritzzylinder oder aber die Folge von Feuchtigkeitsaufnahme des Spritzgußpulvers.

Die Spritzgußformen für Grilon sollten mit Kanälen für ein Heiz- bzw. Kühlmedium ausgerüstet sein, damit die Temperatur der Matrize auf etwa 60–70° gehalten werden kann. Eine zu kalte Matrize ergibt Spritzfehler, wie z. B. ungleichmäßige Oberfläche, eingefallene und mit inneren Spannungen behaftete Spritzkörper.

Die *Schrumpfung* der in der Form erstarrenden Masse ist bei Polyamiden größer als bei den amorphen Thermoplasten. Es darf deshalb die Nachdruckperiode nicht zu kurz gewählt werden. Sie sollte etwa die Hälfte bis zwei Drittel des ganzen Gußzyklus betragen. Dieser Mehrbedarf an Zeit läßt sich aber kompensieren durch Verkürzung der Einspritzzeit, was wegen der Dünnflüssigkeit des Grilons möglich und wegen der Gefahr des vorzeitigen Erstarrens der Schmelze sogar erwünscht ist. Insgesamt gesehen resultiert bei Polyamidspritzlingen keine längere Fertigungsdauer als bei gleichen Stücken aus anderen Thermoplastmaterialien. Die Gußkanäle in den Matrizen sollten nicht zu eng gehalten werden, damit die Schmelze nicht etwa dort vorzeitig erstarrt und das völlige Ausfüllen der Form verhindert.

Die Maßhaltung von Polyamidteilen ist nicht die von Metallen. Wenn in Kombination mit Metallen sehr genaue Einhaltung von Toleranzen gefordert wird, empfiehlt sich eine Nachbearbeitung der mit Übermaß gespritzten Rohlinge durch Drehen, Schleifen und Polieren. Eine nachträgliche Formänderung durch Quellung kann man weitgehend eliminieren, wenn man die Rohlinge wässert, trocknet und erst dann die Feinbearbeitung vornimmt. Die Dauer der Wässerung ist von der maximalen Wandstärke abhängig und sollte pro 3 mm Wandstärke einen Tag betragen. Ebenso lang, wie gewässert wurde, trocknet man dann bei 70° und dreht, schleift oder bohrt dann auf endgültige Dimensionen. Beim Drehen ist auf hohe Drehgeschwindigkeit und geringen Materialvorschub zu achten. Kühlung mit Seifenwasser oder Ölemulsionen kann nützlich sein, ist aber in den meisten Fällen nicht erforderlich. Das gleiche gilt für das Bohren.

Ein Verarbeitungsverfahren für Thermoplasten, das sich immer mehr in den Vordergrund schiebt, ist das *Strangpreßverfahren*. Wie die meisten Polyamide, so eignet sich auch das Grilon für die Verformung aus Schneckenpressen.

Was von der Spritzgußverarbeitung gesagt wurde, daß nämlich jede handelsübliche Maschine mit geringfügigen oder gar keinen Änderungen auf Polyamid gefahren werden kann, das gilt nun für das kontinuierliche Strangpressen in keiner Weise. Das ist nicht überraschend, denn hier trifft ein an sich schon anspruchsvoller Kunststoff auf ein Verarbeitungsverfahren, bei dem auch von der maschinentechnischen Seite noch Fragen offen sind.

Von der *anwendungstechnischen Seite* betrachtet, ergeben sich sehr gute Möglichkeiten für Polyamide aus endlos gepreßten Profilen. Selbst wenn man sich nur auf die einfachsten Profile, wie Drähte, Bänder und Schläuche, beschränkt, gibt es bereits außerordentlich vielseitige Verwendungsmöglichkeiten. Ein besonders sinnfälliges Beispiel für einen werkstoffgerechten Kunststoffeinsatz bildet die *Kabelschutzumhüllung* mit Polyamidschläuchen; denn hier wird der Kunststoff auf seine hervorstechendsten Eigenschaften beansprucht, nämlich seine überragende Abrieb- und Knickbruchfestigkeit, die von anderen Kunststoffen nicht erreicht wird, wohingegen die schwächeren Eigenschaften, Quellung, Wärmeausdehnung usw., nicht nachteilig zur Geltung kommen können.

Von entscheidender Bedeutung beim Schneckenpressen von Grilon ist die Temperaturführung über die gesamte Maschinenlänge, soweit sie dem Materialtransport dient (Abb. 10). Wie wichtig dieser Punkt genommen

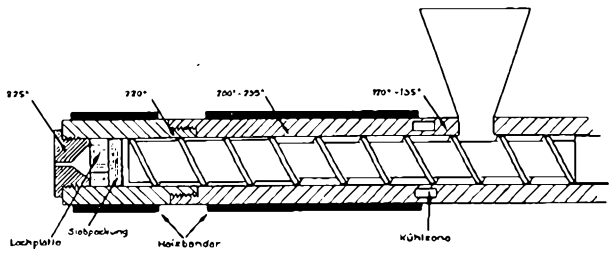



*Abb. 10.* Schneckenpresse, schematisch

wird, geht aus der Tatsache hervor, daß größere amerikanische Schneckenpressen bis zu sieben selbständig regelbare Heizelemente besitzen. Drei Heizbänder sind auf alle Fälle das Erstrebenswerte, auch bei kleinen Maschinen. Eine selbständige Spritzkopfheizung ist selbstverständlich. Leider werden immer noch Maschinen mit Heizelementen geliefert, ohne daß an dieser Stelle eine Temperaturmeßstelle vorgesehen wäre. Es ist auch außerordentlich schwierig, nachträglich noch Thermomeßgeräte einzubauen, da die Heizbänder die ganze interessierende Fläche abdecken und natürlich nicht verletzt werden dürfen. Und dabei wäre es ein leichtes, von vornherein ein oder zwei Löcher im Heizband auszusparen und es dem Benutzer freizustellen, ob er dort die Maschine zur Aufnahme eines Thermoelementes anbohren will oder nicht. Die Unterbringung der notwendigen Meßstellen auf die ganze Maschinenlänge bereitet oft nicht wenig Kopfzerbrechen. Aber es ist unerläßlich, sich über den Temperaturverlauf vom Fülltrichter bis zur Düse genaue Kenntnisse zu verschaffen. Dies gilt nicht nur für das Strangpressen von

Polyamiden, sondern von scharf schmelzenden Plastics ganz allgemein. Es genügt aber nicht nur die Temperatur*messung*, sondern man muß auch die Möglichkeit besitzen, die Temperatur in den entscheidenden Zonen der Maschine nach Wunsch einzustellen. Vorläufig stehen zumeist nur Maschinen zur Verfügung, die für leicht plastifizierbare Massen, wie PVC, Celluloseacetat und ähnliche, gebaut sind, d. h. mit relativ kurzem Massezylinder. Da man bei Polyamiden mit der Temperatur in der Schmelzzone hoch hinauf muß, stoßen sich Heiß und Kalt sehr eng im Raume. Man muß Kühlzonen zu Hilfe nehmen, die nicht leicht regelbar sind, und es entstehen zu starke Temperaturgefälle auf kurze Distanz. Die Amerikaner bevorzugen längere Maschinen für Polyamide, haben bequem Platz für zwei oder mehr Heizzonen auf dem Schneckenzylinder und können eine besondere Kühlvorrichtung in der Nähe des Einfülltrichters entbehren.

Besondere Sorgfalt ist bei Schneckenpressen der Temperaturmessung und -regelung zu widmen. Thermometer als Meßinstrumente sind nicht allein wegen der Zerbrechlichkeit, sondern wegen der bei den hohen Meßtemperaturen notwendigen Korrekturen und der schlechten Wärmeübergangsverhältnisse nicht zu empfehlen. Es ist anzustreben, *absolute* Temperaturen zu messen; denn nur dann ist eine Verständigung im Sinne eines Erfahrungstausches möglich. Am zweckentsprechendsten sind Thermoelemente. Diese sollten einigermaßen mechanisch stabil sein, mit der zu messenden Wandstelle in unverrückbarem Kontakt stehen und leicht abnehmbar sein, damit sie bei Demontagen nicht im Wege sind. Sehr gut bewähren sich Thermofühler, die entsprechend Abb. 11 aufgebaut sind. Die Eisenkonstantandrähte sind in

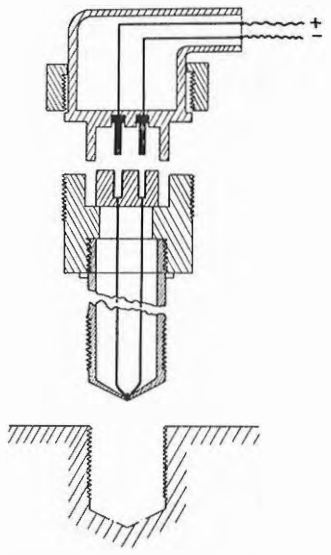



*Abb. 11.* Thermoelement

einem 6-mm-Stahlrohr geführt. Das Rohr endet in einer Kegelspitze, in der die Lötstelle aus Eisen-Konstantan untergebracht ist. Die zu messende Wandstelle ist kegelförmig mit gleichem Winkel ausgebohrt, und mittels zweier Gewinde am Fühler und im Mantel kann die Lötstelle in die Wandvertiefung eingepreßt werden. Die Thermodrähte werden isoliert zurückgeführt zu einem versilberten Spezialstecker. Auf diese Weise ist es ebenso bequem möglich, die Kompensationsleitung vom Thermofühler zu trennen, wie auch den Fühler selbst auszubauen. Kompensationsleitungen und eine geregelte Kaltlötstelle sind unerläßlich, um von Temperaturdifferenzen im Raum absolut unabhängig zu sein.

Die Thermofühler dienen der Temperaturmessung einerseits und der Regelung der Heizbänder andererseits. Es ist sehr zu empfehlen, die Temperaturen mit Hilfe eines Mehrfachschreibers zu registrieren. Auf diese Weise erleichtert man sich die Versuchsarbeit ungemein und hat für die Produktion eine wertvolle Kontrolle, zumal ja die Maschinen für Tag- und Nachtbetrieb prädestiniert sind. Als Temperaturregler sind gewöhnliche Fallbügelregler mit nicht allzulanger Schaltperiode brauchbar. Man erzielt damit ohne weiteres eine Temperaturkonstanz von $\pm 1°$. Ob diese Genauigkeit bei der Verarbeitung von Grilon wirklich gefordert werden muß, oder ob vielleicht $\pm 2°$ auch noch toleriert werden können, sei dahingestellt. Dazu liegen noch nicht genug Erfahrungen vor. Sicher ist jedoch, daß einfache Bimetallthermostaten nicht ausreichen, um bei feinen Profilen die notwendige Konstanz der Durchmesser bzw. Filmstärken sicherzustellen.

Auf die Bedeutung der Meß- und Regeleinrichtungen muß mit allem Nachdruck hingewiesen werden, weil, wie die Erfahrung zeigt, der weitaus größte Teil der Betriebsschwierigkeiten *temperatur*bedingt ist. Man könnte wohl von der chemischen Seite her die Strangverarbeitung von Grilon erleichtern, indem man den Kunststoff mehr plastifiziert. Man muß sich aber Rechenschaft darüber geben, daß eine solche Plastifizierung durch Weichmacher oder Copolymerisation mit anderen Komponenten nicht ohne Einbuße an mechanischen Eigenschaften und chemischer Beständigkeit geschehen kann. Bei weichgemachtem Grilon würde außerdem die Gefahr bestehen, daß der Weichmacher wandert, entweder heraus oder bei Kombinationsüberzügen in andere Kunststoffschichten hinein und dort eventuell unübersichtliche Komplikationen verursacht. Wenn trotzdem eine spezielle weiche Grilon-Sorte erwähnt wird, die entwickelt wurde, um diesen Kunststoff aus Lösung auf Lacke und Folien verarbeiten zu können, so geschieht dies nur interessehalber, aber nicht, um diese Sorte für das Schneckenpressen zu empfehlen. Grilon gehört von Natur aus zu den mittelharten Polyamidtypen und seine Plastizität ist ausreichend, um es betriebssicher auf Strangpressen verarbeiten zu können, sofern sie mit den vorhin erwähnten Meß- und Regeleinrichtungen versehen sind.

Abb. 12 zeigt schematisch einen Schnitt durch eine Förderschnecke bewährter Type. Als Schneckenform hat sich am besten eine solche mit progressiver Gewindetiefe bewährt. Ob eventuell auch eine progressive Schneckensteigung Vorteile bietet, kann vorläufig noch nicht

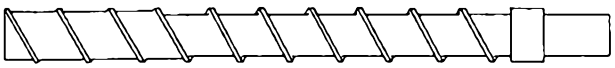


*Abb. 12.* Förderschnecke für Polyamide

entschieden werden. Die Meinungen hierüber gehen noch sehr auseinander. Genau wie bei den Spritzgußmaschinen ist eine Lochplatte unmittelbar vor der Düse sehr von Nutzen. Sie erfüllt mehrere Aufgaben:

1. filtriert sie Fremdkörper heraus und hält nicht völlig plastifizierte Teile solange zurück, bis sie geschmolzen sind;

2. dient sie der Homogenisierung der Schmelze;

3. erhöht sie den Staudruck vor der Düse, was zur Vergleichmäßigung der Förderung und Unterdrückung von Blasen von Nutzen ist.

Durch Auflegung von Sieben kann der Staudruck noch erhöht werden, was besonders dann notwendig ist, wenn große Düsenquerschnitte verwendet werden.

Der Raum vor der Filterplatte sollte so klein wie möglich gehalten werden, damit der Schmelze möglichst wenig Zeit gelassen wird, wieder *Blasen* zu bilden.

Als Ursachen für die Blasen kommen dreierlei in Frage: *Feuchtigkeit* in den Schnitzeln – dies ist die häufigste Ursache – *Lufteinschluß* bei zu geringem Staudruck oder unterbrochenem Materialfluß und als dritte Ursache *Zersetzungsprodukte* infolge zu hoher Temperaturen im Schneckenzylinder oder Gußkopf.

Die drei wesentlichen Abschnitte der Schneckenpresse sind Spritzkopf, Schmelzzone und Vorwärmzone. Wegen der Dünnflüssigkeit von Grilon sind Vertikalspritzköpfe zu bevorzugen. Man spritzt dann direkt in Wasser, wobei man die Wasseroberfläche bis auf etwa 10 mm an die Düsenöffnung annähert. Kühl- und Abzugsvorrichtungen sind allgemein bekannt, so daß es sich erübrigt, hierauf im einzelnen einzugehen. Die Temperatur am Gußkopf sollte so nahe am Schmelzpunkt liegen – also an 214° – wie nur möglich. Wegen der Gefahr, daß der Gußkopf einfriert, kann man eine so niedrige Düsentemperatur nur ganz allmählich von oben her einstellen. Zu Beginn des Pressens stellt man sicherheitshalber eine um 15–20° höhere Spritzkopftemperatur ein und geht dann, wenn die Masse im Fluß ist, allmählich herunter. Die Temperatur ist richtig, wenn austretende dünne Stränge nach 3–5 sec unter gleichzeitiger Trübung erstarren.

Höhere Temperaturen sind in der Schmelzzone erforderlich, und zwar je nach Schmelzleistung 235–260°. Darüber hinaus – allenfalls noch bis 270° – sollte man wegen beginnender Zersetzung nicht gehen. Für den Anfang der Grilon-Preßversuche begnüge man sich mit niedriger Schneckendrehzahl, etwa 12 bis 15, und dementsprechend niedrigen Zylindertemperaturen. Die im Zylinder entwickelte Wärme macht einem im rückwärtigen Teil, in der Nähe des Fülltrichters, sehr zu schaffen. Vor allem kurze, gedrungene Maschinen leiden sehr unter diesem Übel, und man kann ohne eine besondere Kühlzone den Einfülltrichter nicht kalt genug halten, um Verklumpungen und Brückenbildung zu verhindern. Es ist sehr zu empfehlen, den Kühlkanal zusätzlich noch rings um den Einfülltrichter zu legen; denn die Erwärmung der Maschine im Dauerbetrieb ist enorm, auch in den rückwärtigen Teilen. Eine Temperatur von 130° am Fülltrichter ist als Höchstgrenze anzusehen. Gelegentliche Nachschubstörungen kommen bei dieser Temperatur auch noch vor.

Das Einfüllen des Preßpulvers wird sehr erleichtert durch eine nicht zu geringe Eingangsgewindetiefe der Schnecke. Bei ein- bis dreizölligen Maschinen sollte sie wenigstens 10–12 mm betragen und sich dann nach vorn allmählich verringern, so daß schließlich ein Kompressionsverhältnis von wenigstens 4 : 1 resultiert. Bei der in Abb. 12 dargestellten Schnecke wird die minimale Gewindetiefe schon beim drittletzten Schneckengang erreicht. Auf diese Weise entsteht eine Teilung der Schnecke in einen zylindrischen und einen konischen Teil, und man kann durch Wahl geeigneter Schnecken den Staudruck der Schmelze variieren, je nachdem ob man die definitive Gangtiefe früher oder später erreicht.

Wie beim Pressen von Grilon das Verhältnis zwischen zylindrischem und konischem Teil am besten gestaltet wird, darüber liegen noch keine Erfahrungen vor. Entsprechende Versuche mit verschiedenartigen Schnecken werden demnächst in Ems durchgeführt. Die Schnecken müssen natürlich auf enge Passung in den Zylinder eingeschliffen sein. Eine Toleranz von 5–10/100 sollte nicht überschritten werden, sonst hat man möglicherweise mit einem Rücktreten der Schmelze zu rechnen. Ein Schneckenantrieb über ein stufenloses Regelgetriebe bringt große Erleichterung, vor allem im Einfahrstadium.

Besondere Korrosionsprobleme bestehen bei Grilon nicht. Die normalerweise verwendeten chromlegierten Stähle werden von der Schmelze nicht angegriffen. Die Berührung der Schmelze mit Buntmetallen ist dagegen möglichst zu vermeiden.

Die *Reinigung* der Spritzmaschinenteile geschieht am zweckmäßigsten durch Erhitzen auf 350–400° in einem geeigneten Ofen oder in einem Salzbad. Die Erhitzung im Ofen muß ohne Luftzirkulation ausgeführt werden, damit sich die Polyamidreste nicht entzünden und lokale Überhitzungen hervorrufen können. Es würde darunter die Härte der Maschinenteile leiden. Letzte anhaftende Kohleteilchen der auf diese Weise gereinigten Maschinenteile werden durch Abblasen mit Druckluft oder mit Hilfe von Messingbürsten entfernt.

Teile mit feinen Bohrungen und Nuten (z. B. Düsen, Lochplatten, Torpedos usw.) fertigt man zweckmäßig aus einem hochlegierten Chrom-Nickelstahl (18/8). Man kann diese Teile mit Hilfe heißer, konzentrierter Salpetersäure in kurzer Zeit von jeglichem anhaftendem Polyamid befreien, ohne daß noch eine Nachreinigung notwendig wäre.

## Chronique Chronik Cronaca

*Prof. Dr., Dr. h. c.* FRITZ FICHTER †

Im hohen Alter von 83 Jahren ist am 6. Juni Prof. Dr., Dr. h. c. FRITZ FICHTER vom Tode abberufen worden; die Chemiker der Schweiz müssen Abschied nehmen von einem der hervorragendsten Vertreter ihrer Wissenschaft und einem großen Menschen. Während seiner fast dreißigjährigen Tätigkeit als Ordinarius für anorganische Chemie an der Universität Basel hat Professor FICHTER ganze Generationen von Chemikern, Pharmazeuten und Medizinern in die Chemie eingeführt. Er hat Entscheidendes dazu beigetragen, daß für die chemische Forschung in Basel eine moderne Unterrichts- und Arbeitsstätte geschaffen wurde, und in dieser Stätte hat er junge Menschen zu tüchtigen Chemikern erzogen, die in der Folge wertvolle Beiträge für die Entwicklung der chemischen Industrie Basels geliefert haben. Auf diese überragende Leistung als Pädagoge durften wir bei der Verleihung des NOBEL-Preises an einen seiner Schüler, Dr. PAUL MÜLLER, bereits hinweisen (Chimia *2*, 241, 1948). Die pädagogische Tätigkeit ist der eine Markstein im Leben von Professor FICHTER. Der zweite Markstein ist seine wissenschaftliche Leistung, im besonderen auf dem Gebiet der Elektrochemie, die in seinem grundlegenden Werk «Organische Elektrochemie» zusammengefaßt ist. Der dritte Markstein bildet die «Helvetica Chimica Acta», deren Schaffung seiner Initiative zu verdanken ist und die er während dreißig Jahren mühevoller Redaktionsarbeit zu internationalem Ansehen brachte. Dieses Wirken wurde bei Anlaß des achtzigsten Geburtstages von Professor FICHTER durch seinen Schüler und langjährigen Mitarbeiter, Prof. Dr. HANS ERLENMEYER, gewürdigt (Chimia *3*, 157, 1949). Wir wollen Gesagtes nicht wiederholen; es ist dies im Sinne des Verstorbenen.

Zahlreich sind die Ehrungen des Inlandes und des Auslandes, und die Schweizerische Chemische Gesellschaft verlieh ihm die goldene PARACELSUS-Medaille (Chimia *1*, 193, 1947). Professor FICHTER hat diese Auszeichnungen nicht gesucht, und dennoch waren sie für alle, die Professor FICHTER näher kannten, eine Selbstverständlichkeit: die Krönung eines selbstlosen Schaffens, ein solches Leben wird immer geadelt und es ist wohl die höchste Auszeichnung, die ein Mensch aus Menschenhand erhalten kann. Wir alle, die ihn kannten, wollen ihm hier ein letztes Mal danken. Sein Schaffen aber ist bereits in die Geschichte der Chemie unseres Landes eingegangen. H. MOHLER

### *Europäisches Treffen für Chemische Technik*

*Beteiligung:* am «Europäischen Treffen für Chemische Technik», das vom 18. bis 25. Mai in Frankfurt in Verbindung mit der Achema X durchgeführt wurde, beteiligten sich folgende wissenschaftliche Vereine: Asociación Nacional de Químicos de España, Madrid; Association Luxembourgeoise des Ingénieurs Diplômés, Luxembourg; DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main; Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Stuttgart; Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main; Institution of Chemical Engineers, London; Kemian Keskusliitto-Kemiska Centralförbundet, Helsingfors; Kemiska Sällskapet, Stockholm; Koninklijk Instituut van Ingenieurs, Afdeling voor Chemische Technick, Amsterdam; Società Chimica Italiana, Rom; Société de Chimie Industrielle, Paris; Société des Ingénieurs Civils de France, Paris; Schweizerischer Chemiker-Verband, Zürich; Technical Chamber of Greece, Chemical Engineer's Departement, Athen; Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf; Verein Deutscher Ingenieure, Fachausschuß für Verfahrenstechnik, Düsseldorf; Verein Griechischer Chemiker, Athen; Verein Österreichischer Chemiker, Wien.

*Ehrenpräsidium:* Das Treffen stand unter der Leitung eines Ehrenpräsidiums, dem folgende Landesvertreter angehören: R. BIENAIMÉ, Paris; P. BILJCEVIC, Zagreb; H. BROCHE, Essen; K. BÜCHE, Treibach; H. C. EGLOFF, Winterthur; H. VON EULER, Stockholm; J. M. FERNANDEZ-LADREDA, Madrid; A. PEREIRA FORJAZ, Lissabon; FR. A. FREETH, London; GALANOS, Athen; J. GÉRARD, Paris; P. GUITETT, Paris; H. HARTLEY, London; G. HERNBERG, Helsinki; W. KLEMM, Münster (Westfalen); J. DE LAIRE, Paris; M. G. LEVI, Mailand; A. M. LLOPIS, Barcelona; MAROTTA, Rom; A. R. MATTHIS, Charleroi; W. A. MENNE, Düsseldorf; H. MOHLER, Zürich und Bagdad; J. D. PRATT, London; K. RIESS, Leverkusen; N. SERDAROGLU, Istanbul; J. C. VLUGTER, Amsterdam.

*Arbeitsprogramm:* Im Vortrag von J. GÉRARD, Vizepräsident der «Société de Chimie Industrielle», Paris, wurde das Arbeitsprogramm folgendermaßen umrissen.

Die technische Zusammenarbeit der europäischen Länder sollte auf den Gebieten der Forschung, des Patentwesens, der Normung und der Dokumentation erfolgen. Nur dadurch könne eine Erhöhung der europäischen Produktion erreicht und eine Überflügelung von seiten der außereuropäischen Konkurrenz vermieden werden. Der erste Schritt zu einer wirksamen Zusammenarbeit könnte die Schaffung einer Europäischen Union für Chemische Technik der technisch-wissenschaftlichen Vereine sein.

Ohne die Einzelforschung durch eine Kollektivarbeit verdrängen zu wollen, müßten zur Erreichung der optimalen Leistung bei der Forschung die ersten Grundarbeiten auf gemeinsamer Basis ausgeführt werden. Nur auf diese Weise würden der Forschung Menschen und technisches Material in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen. Gemeinsame Forschungen auf verschiedenen technischen Gebieten würden auch ein guter Ansporn für die eigenen Laboratorien der Industriebetriebe sein, die selbstverständlich bestehen bleiben müßten. Gemeinsame Ziele auf dem für die chemische Industrie so überaus wichtigen Patentgebiet müßten in einem europäischen Organismus für Chemische Technik angestrebt werden.

J. GÉRARD hob die Notwendigkeit einer planmäßigen Normung der Apparaturen, der fertigen Produkte und der für die Analysen und Untersuchungen anzuwendenden Methoden hervor. Schließlich kritisierte er die hohe Zahl der Dokumentationsstellen in Europa, die meist wegen ungenügender Unterlagen nicht den Anforderungen entsprechen. Für jede große wissenschaftliche und technische Disziplin dürfte nur eine zentraleuropäische Stelle vorhanden sein. Die «Société de Chimie Industrielle» und das «Maison de la Chimie» seien bereit, eine solche Aufgabe zu erfüllen.

Schließlich schlug J. GÉRARD vor, dem Beispiel der USA folgend, für Europa eine reichhaltige technische Filmsammlung zu schaffen, um vor allem den kleineren Unternehmen aller europäischen Nationen die Neuerungen der Technik und der Produktion vorführen zu können.

*Arbeitsausschuß:* In der ersten Sitzung des Ehrenpräsidiums wurde im Anschluß an den Vortrag von J. GÉRARD ein Arbeitsausschuß mit den Herren BRETSCHNEIDER (Deutschland), FREETH (England), GÉRARD (Frankreich) und MORANDI (Italien) gebildet. Es ist beabsichtigt, diesen Ausschuß durch zwei Vertreter aus kleineren Ländern zu erweitern. Das Ehrenpräsidium wird in der jetzigen Zusammensetzung bestehen bleiben.

### *Ehrungen*

*Deutsche Chemische Gesellschaft:* An der diesjährigen Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, die in Verbindung mit dem Europäischen Treffen für Chemische Technik und der Achema X in Frankfurt abgehalten wurde, wurden folgende Auszeichnungen verliehen:

JOSEPH-KÖNIG-Gedenkmünze an Prof. Dr. C. GRIEBEL, Berlin; ALFRED-STOCK-Gedächtnispreis an Prof. Dr. R. SCHWARZ, Aachen; EMIL-FISCHER-Medaille an Prof. Dr. K. FREUDENBERG, Heidelberg; ADOLF-VON-BAYER-Denkmünze an Prof. Dr. EHRHART, Frankfurt am Main.

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker verlieh anläßlich ihrer Hauptversammlung in Frankfurt zum ersten Male wieder die Ehrenmitgliedschaft, und zwar an Prof. Dr. O. HAHN, Göttingen; Prof. Dr. A. HEDVALL, Göteborg; Prof. Dr. P. JOLIBOIS, Paris; Prof. Dr. P. KARRER, Zürich und Prof. Dr. R. A. TODD, Cambridge.

*Dechema:* Anläßlich der Eröffnungsfeier des Europäischen Treffens für Chemische Technische Technik und der Achema X wurden zu Ehrenmitgliedern der Dechema ernannt: J. GÉNARD, Paris, und J. D. PRATT, London. Diese Auszeichnung wurde zum ersten Male an Ausländer erteilt. Bisher waren nur drei Deutsche Inhaber der DECHEMA-Ehrenmitgliedschaft.

Die DECHEMA-Medaille erhielten: Prof. Dr. R. PLANK, Karlsruhe und Prof. Dr. W. REPPE, Ludwigshafen.

Der DECHEMA-Preis der MAX-BUCHNER-Forschungs-Stiftung für die beste Arbeit auf dem Gebiet des chemischen Apparatewesens wurde verliehen an Dr. O. DORSCHNER, Bad Homburg, Mitarbeiter der Lurgi-Gesellschaften, Frankfurt.

*Max-Planck-Gesellschaft:* Prof. Dr. P. KARRER, Zürich ist zum Ehrenmitglied dieser Gesellschaft ernannt worden.

*Tagungen*

*Ein Symposium über Gegenwartsprobleme der Ernährungsforschung* findet unter dem Patronat der Internationalen Union der Ernährungsgesellschaften vom 1. bis 4. Oktober 1952 in Basel statt. Es werden behandelt: Wahl der Nahrung, Nahrungsbedarf; Eiweiß, Fette, Kohlenhydrate und Mineralien als Nahrungsbestandteile; Vitamine; Beteiligung von Hormonen in der tierischen und menschlichen Ernährung; Zusätze zur Nahrung (Konservierungsmittel, Vitamine, Spurenelemente usw.). Auskunft und Anmeldung beim Sekretariat: Redaktion der «Experientia», Elisabethenstraße 15, Basel 10.

*Der erste internationale Kongreß der Internationalen Föderation textilchemischer und koloristischer Vereine* wird vermutlich 1953 in Basel durchgeführt werden.

## Communications Mitteilungen Comunicazioni

### Vortragszyklus über Eiweißchemie

Der Verband veranstaltet im Herbst einen Vortragszyklus über Eiweißchemie. Das nähere Programm wird noch bekanntgegeben.

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

*Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds.* Von R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN. 708 Seiten. Verlag J. Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall Ltd., London, 1951. Spiral bound $ 10.00. – Das Buch enthält etwa 600 Ultraviolettspektren mit einheitlichen Koordinaten (Wellenlänge in Ångström gegen den Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten), die zur Hälfte im "Bureau of Mines", Bruceton, Pa., bestimmt, zur anderen Hälfte der Literatur entnommen worden sind. Das Schwergewicht liegt bei den mehrkernigen Kohlenwasserstoffen, doch wurden auch Heterozyklen berücksichtigt. Viele Verbindungen entstammen dem Steinkohlenteer und dem Erdöl, auch wurden zahlreiche krebserzeugende Verbindungen berücksichtigt. Die Darstellung ist einheitlich: Name, Strukturformel. Lösungsmittel für die Aufnahme des Spektrums, Literatur, wenn möglich Instrument, mit welchem gemessen wurde. Die drucktechnische Darstellung des Ringbuches ist ganz hervorragend. Leider ist die Literatur nur unvollständig berücksichtigt, so daß nur ein Teilwerk vorliegt, was bei der an sich sorgfältigen Darstellung bedauerlich ist. Begreiflicherweise sind einem solchen Werk der hohen Druckkosten wegen Grenzen gesetzt, so daß nicht alle publizierten Kurven wiedergegeben werden konnten. Aber schon eine erschöpfende Literaturübersicht wäre wertvoll gewesen. Vielleicht läßt sich dies in einer zweiten Auflage noch nachholen, eventuell in einem Anhang zur vorliegenden Auflage. H. MOHLER

*Fouriersynthese von Kristallen und ihre Anwendung in der Chemie.* Von W. NOWACKI. Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete der Exakten Wissenschaften, Chemische Reihe, Band VI. 237 Seiten mit 120 Abbildungen. Verlag Birkhäuser, Basel. Geheftet Fr. 30.15, gebunden Fr. 34.30. – Nicht wenige Erfolge der Kristallstrukturbestimmung – so etwa die Ermittlung der komplexern Silikatstrukturen, dann aber auch besonders die meisten Strukturbestimmungen an organischen Verbindungen – sind erst durch die Einführung der Fourieranalyse als Hilfsmittel zur Bestimmung von Kristallstrukturen möglich geworden. Dabei wird allgemein aus den Intensitäten der Röntgeninterferenzen die Elektronendichteverteilung im Kristallgitter berechnet und den sich abzeichnenden Maxima der Elektronendichte die Lage der Atomschwerpunkte entnommen. Seit den ersten Anwendungen des bereits 1915 von W. H. BRAGG in Vorschlag gebrachten Verfahrens hat dasselbe mancherlei Entwicklung, ja Ausweitung (vor allem als Pattersonanalyse, Harkeranalyse, Buergeranalyse) und methodische Vervollkommnung erfahren, einmal im Hinblick auf gewisse, der ursprünglichen Methode an sich anhaftende Unbestimmtheiten, dann aber nicht weniger im Bestreben, die erhebliche Rechenarbeit einer Fourieranalyse möglichst rationell zu gestalten. Fand das Verfahren zunächst vorab in den englischen und amerikanischen Laboratorien Eingang und erfuhr es vornehmlich dort seine Ausgestaltung wie auch die erste Behandlung in buchmäßiger Darstellung, so bestand seit längerer Zeit ohne Zweifel ein entschiedenes Bedürfnis nach einer deutsch verfaßten Monographie über dieses, für die Strukturbestimmung immer bedeutsamer gewordene Hilfsmittel. – W. NOWACKI hat diese Aufgabe in geschickter und ansprechender Form gelöst und mit diesem Buch eine Lücke der deutschsprachigen Fachliteratur in erfreulicher Weise geschlossen. Dabei setzt die von NOWACKI gewählte Darstellung, an sich in begrüßenswerter Konzentration auf das Wesentliche, allerdings *gründliche* Kenntnisse der Kristallstrukturlehre und *völlige* Vertrautheit mit der experimentellen Technik der Kristallstrukturanalyse voraus. Im Grunde nimmt ja das Buch seinen Ausgang von Röntgendiagrammen, die sich völlig *eindeutig* indizieren ließen und eine *einwandfreie* Messung der Interferenzintensitäten gestatteten. Vielleicht, daß der Untertitel des Buches «und ihre Anwendung in der Chemie» es nahegelegt hätte, ein Wort wenigstens darüber zu sagen, welche Anforderungen die erfolgreiche Anwendung der Fourieranalyse einer Kristallstruktur an das Untersuchungsmaterial selber stellt (in der Regel Einkristalle geeigneter Größe, passender Form und hinreichender Qualität!), um gerade beim an ihr doch eher mittelbar interessierten Chemiker von vornherein nicht den falschen Eindruck zu wecken, es handle sich bei der Fourieranalyse um eine in jedem Fall ohne weiteres verwendbare Untersuchungsmethode. E. BRANDENBERGER

## Extraits Referate Relazioni

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

### Allgemeine anorganische Industrien
### Industries inorganiques générales

661.2... *Verwendung von Schwefelwasserstoff in Pulver- oder Tablettenform zur geruchfreien Ausfällung leichtfiltrierbarer Sulfidniederschläge der $H_2S$-Gruppe.* E. WIBERG und R. BAUER, Angew. Chem. *64*, 270–3 (1952). – Dür die Verwendung von Schwefelwasserstoff zur geruchfreien Ausfällung leichtfiltrierbarer Sulfidniederschläge im analytischen Laboratorium wird empfohlen, ihn in latent gebundener Form als Ammoniumthiocarbaminat $(NH_2COS)NH$ anzuwenden. C. S.

667.622... *Neuere anorganische Pigmente.* E. KORINTH, Angew. Chem. *64*, 265–9 (1952). – Es ist bekannt, daß GRIMMsche Mischkristalle aus Bariumsulfat und Kaliumpermanganat gegen Atmosphärilien sehr beständig sind. Durch Glühen des GRIMMschen Mischkristalles bei 700°C in Gegenwart von Bariumnitrat erhält man das zementfeste «Manganblau», ein Mischkristall aus Bariumsulfat und basischem Bariummanganat. In den Ferriten des Bleis bzw. des Bariums wurden Pigmente gefunden, die insbesondere im Deckanstrich einen beträchtlichen Rostschutz bewirken. Im Bleicyanamid $PbCN_2$ wurde ferner ein Pigment gefunden, welches universeller verwendbar ist, denn es ist ein gutes Rostschutzgrundpigment, kann aber auch mit gutem Wirkungsgrad als Komponente getönter Deckanstriche verwendet werden. C.S.

*Photographien auf anodischen Aluminiumoxydschichten.* N. J. KIRILLOV und A. S. KHEYNMAN. – Metal Ind., *80*, 31–3 (1952). – Der Artikel gibt einige Details über russische Arbeiten auf dem Gebiet der Lichtsensiblilisierung anodischer Aluminiumoxydschichten. Im Schwefelsäurebad hergestellte Oxydschichten werden wiederholt in 10prozentige Lösungen von KBr und AgNO getaucht. Porosität und Dicke der Oxydschicht haben einen Einfluß auf die entstehende lichtempfindliche Schicht. Diese kann belichtet und auf physikalischem oder chemischem Wege entwickelt werden. Die Empfindlichkeit ist 10–15mal kleiner als bei normalen pnotographischen Schichten. Auf ähnliche Art können Aluminiumoxydschichten für die Diazotypie verwendet werden. H. KELLER

### Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Eine neue, vereinfachte und billige Oberflächenbehandlung des Aluminiums.* R. STRICKLEN, Materials & Methods *35*, 91–5 (1952). – Die Allied Research Products, Inc., entwickelte einen neuen Chromatüherzug auf Al, den Iridite 14 (Al-coat), als Korrosionsschutz und Farbgrundlage, der einfacher und billiger als die Anodisierung auszuführen ist. Das Al reagiert mit der Iridite-Lösung, der Film ist deshalb fest verankert. Der Überzug ist nicht porös, aber etwas weniger hart und nicht so fest gegen Abnutzung wie eine Oxydschicht. Die Korrosionsfestigkeit (Salzsprüh- und galvanischer Korrosionsversuch), auch von zerkratzten Iridite-Oberflächen ist sehr gut. Sie hängt ab, wie auch die gelbliche Färbung, von der Schichtdicke, die mit der Behandlungsdauer variiert werden kann. Eine Behandlung von 30 Sekunden ergibt einen farblosen, genügend korrosionsfesten Film von der Größenordnung 0,25 $\mu$. Beim Schweißen verhält sich der Iridite-Film günstig, da die Oberfläche nicht oxydiert. Der Verfasser gibt auch Angaben über die Vorbehandlung und Behandlung mit der Iridite-Lösung. H. KELLER

### Allgemeine organische Industrien
### Industries organiques générales

661.717... *Elektrolytische Gewinnung gem.-Dinitroparaffine.* C. T. BAHNER, Ind. Eng. Chem. *44*, 317–8 (1952). – Gem.-Dinitroparaffine werden neben $\alpha$-Dinitroparaffinen in guter Ausbeute bei der Elektrolyse konzentrierter Nitroparaffine in wässerigem Alkali (Alkalimetallsalz des Nitroparaffins) erhalten. Durch Zusatz von Nitrit konnte die Ausbeute an gem.-Dinitroparaffin gegenüber dem $\alpha$-Dinitroparaffin gesteigert werden (3:1). Die Umsetzung läßt sich summarisch wie folgt darstellen:

$$RR'CNO_2^- + NO_2^- \rightarrow 2e + RR'C(NO_2)_2$$

Die gem.-Dinitroparaffine können zur Erhöhung der Cetanzahl von Dieseltreibstoffen dienen. C.S.

662.73.74... *Technische und wirtschaftliche Möglichkeiten der Kohlenoxydhydrierung.* H. TRAMM, Chem.-Ing.-Techn. *24*, 237 bis 47 (1952). – In den deutschen Großanlagen für die FISCHER-TROPSCH-Synthese wurde das Synthesegas ausnahmslos von oben nach unten über ein ruhendes Katalysatorbett geleitet, indem die Reaktionswärme an unter Druck siedendes Wasser abgeleitet wurde. An Stelle der früheren Kobaltkatalysatoren ist heute der Eisenkatalysator getreten, der im wesentlichen ein hochdisperses Eisen darstellt, das mit bestimmten Aktivatoren und reaktionslenkenden Zusätzen versehen ist. Bei der Eisenkatalyse verlaufen folgende drei Reaktionen nebeneinander:

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_2 + H_2O$$
$$2CO + H_2 \rightarrow CH_2 + CO_2$$
$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

Die Entwicklung hochaktiver Eisenkatalysatoren und die Aufklärung wichtiger Fragen der Reaktionskinetik und des Wärmetransportes in den Reaktoren ermöglichte eine erhebliche Erhöhung der Ausbeute und der Qualität der Produkte sowie technische Verbesserung der Synthesenanlagen. Auf diese Weise wurde die Wirtschaftlichkeit der FISCHER-TROPSCH-Synthese unter sehr verschiedenartigen Redingungen gewährleistet. Außer Treibstoffen und Ausgangsstoffen für die organische Industrie werden auf diese Weise auch hochwertige synthetische Schmieröle gewonnen. C.S.

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

667.2... *Spezialmethoden zum Entbasten der Naturseide.* W. MÜLLER, Ciba-Rdsch. Nr. 102, 2761–2 (1952). – Der größte Teil der Seide wird bekanntlich vor dem Färben vom Sericin befreit. Dieses Entbasten kann bei Strängen und leichten Stückwaren ohne besondere Schwierigkeiten nach der althergebrachten Methode durch Abkochen im neutralen oder leicht alkalischen Seifenbad vorgenommen werden. Bei dichtgewobenen Stücken und noch mehr bei Mischgeweben mit Acetatkunstseide treten aber mit dieser Methode Schwierigkeiten auf. Ohne Schädigung des Fibroirs läßt sich dagegen das Sericin durch das Enzym Papain weitgehend abbauen, worauf es im nachfolgenden neutralen Seifenbad bei niedriger Temperatur leicht abgelöst werden kann. C. S.

667.2... *Echtfärbungen auf Nylon.* G. T. DOUGLAS, J. Soc. Dyers Col. *67*, 133 (1951); nach Textil-Rdsch. *7*, 246 (1952). – Beim Färben von Nylon mit Chromfarbstoffen kann unter Zusatz von Natriumthiosulfat und kolloidalem Schwefel eine bessere Waschechtheit als bei Wolle erzielt werden. Die Lichtechtheit wird durch Nachbehandlung mit Cuprochlorid ver-

bessert. Mit Küpen- und Naphtolfarbstoffen arbeitet man am besten bei hoher Temperatur und großem Salzzusatz. Bei den Küpenfarbstoffen ist die Auswahl beschränkt, für die Naphtolfärbungen müssen Naphtole mit möglichst hohem Molekulargewicht verwendet werden. Für Mischgewebe Nylon-Wolle werden für helle Töne Neolan, für dunkle Chromfarbstoffe empfohlen; es muß aber die Faserschwächung von Nylon durch Belichtung berücksichtigt werden, falls das Gewebe durch Chlorierung geschrumpft worden ist. C.S.

667.2... *Das Färben von Mouton doré mit Orasolfarbstoffen.* R. WITTMER, Ciba-Rdsch. Nr. 102, 3759–60 (1952). – Für das Färben von Pelzfellen eignen sich am besten alkohollösliche Orasolfarbstoffe in einem alkoholhaltigen Färbebad, welches noch einen gewissen Zusatz an organischer Säure aufweist. Dieses Verfahren eignet sich prinzipiell für alle Pelzfelle, wurde jedoch auf lustrierten Schaffellen und Kaninchenfellen besonders geprüft. Gegenüber anderen Farbstoffen, wie Wollfarbstoffen, bieten die Orasolfarbstoffe verschiedene Vorzüge; vor allem können damit auch in hellen Tönen lichtechte Färbungen erzielt werden. C.S.

676.2... *Licht- und wasserechte Papierfärbungen.* J. A. FAESCH, Ciba-Rdsch. Nr. 102, 3762 (1952). – Licht und wasserechte Papierfärbungen erhält man mit Neosolfarbstoffen, wasserlöslichen Formen von Schwefelfarbstoffen, deren Affinität zu gebleichtem oder ungebleichtem Zellstoff sehr hoch ist, so daß völlig klare Abwasser erhalten werden. C.S.

677.47... *Rhovyl, Fibravyl und Thermovyl.* H. MORTUREUX, Rayonne 7, 43 (1951); nach Textil-Rdsch. 7, 43 (1951); nach Textil-Rdsch. 7, 244–5 (1952). – Mit Fibravyl und Thermovyl bezeichnet man Stapelfasern, mit Rhovyl endlos gesponnene Kunstseide, welche man durch Trockenspinnen und nachheriges Strecken von Polyvinylchlorid erhält. Die hervorstechende Eigenschaft der Polyvinylchloridfaser ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen Mineralsäuren, alkalische Waschmittel und Reduktionsmittel. Oberhalb der thermischen Stabilitätsgrenzen beginnen die Polyvinylchloridfasern zu schrumpfen, was für verschiedene erwünschte Effekte ausgenützt wird. Diese Fasern werden im allgemeinen mit Acetatfarbstoffen gefärbt, wobei man neben dem Lösungsmittel für den Farbstoff ein Quellungsmittel für die Faser mitverwendet. Auch Färbungen mit Indigosolen und Azofarbstoffen aus Naphtolen und Echtbasen sind möglich. C.S.

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

615.36... *Das NPH-Insulin, ein neues Intermediärinsulin.* A. F. ESSELLIER et al., Schweiz. med. Wschr. *82*, 549–53 (1952). – Während man mit Insulin nur eine kurze Sofortwirkung und mit dem Depotpräparat Protamin-Zink-Insulin nur eine Dauerwirkung erzielen kann, erhält man mit einer auf neutral gepufferten Suspension von kristallisiertem Protamin-Zink-Insulin (NPH-Insulin, N = neutral, P = Protamin, H = HAGEDORN) sowohl eine ausgeprägt Sofortwirkung als auch eine sehr gute Dauerwirkung von etwa 28 Stunden. C.S.

615.36... *L'Urogastrone, nouveau facteur anti-ulcéreux à caractère hormonal.* V. CASTELLI, Schweiz. med. Wschr. *82*, 555–7 (1952). – L'urogastrone, une substance hormonale qui protège la paroi gastrique des mammifères contre l'auto-digestion sous l'action des sucs chlorhydro-peptiques, semble également donner des résultats encourageants dans le traitement de l'ulcère gastro-duodénal, des gastrites, duodénites, dans l'hyperchlorhydrie et lors de gastralgies. Ce produit peut être tiré de l'urine de jument gravide. Après divers processus de purification, il se présente sous la forme d'une poudre brune, non hygroscopique, peu soluble dans l'eau et presque insoluble dans les liquides organiques. L'administration de l'urogastrone se fait par voie buccale. C.S.

## Kautschuk und Kunststoffe
## Caoutchouc et autres matières plastiques

678... *Kautschukgewinnung aus frisch geerntetem Guayul.* K. W. TAYLOR und R. L. CHUBB, Ind. Eng. Chem. *44*, 879–82 (1952). – Aus dem in gemäßigtem Klima gedeihenden *Guayulstrauch* (*Parthenium argentum*) wurde in Mexiko und den Vereinigten Staaten schon seit beinahe fünfzig Jahren Rohkautschuk gewonnen. Das Gewinnen des Latex durch Anzapfen ist hier nicht wirtschaftlich, da er sich in dieser Pflanze nicht in Milchgefäßen, sondern in getrennten Zellen befindet. Die besten Ausbeuten erzielt man durch Zerkleinern und Auspressen des frisch geernteten Strauches. Gegenüber einer vorangehenden Röste ist so der Abbau von Kautschukkohlenwasserstoff auf ein Minimum beschränkt. Die vollständige Koagulation des Latex, welche mit der Röste bezweckt wird, kann bei der Verarbeitung von frisch geerntetem Guayul durch Aufkochen und mechanische Behandlung erreicht werden. C.S.

678.11... *Neueste Fortschritte in der Latextechnologie.* E. A. MURPHY, Ind. Eng. Chem. *44*, 756–62 (1952). – Von den besprochenen Neuerungen seien hier die Anreicherung des Latex durch Elektrodekantation, die Verstärkung des Schaumgummis durch Glasfasern oder Polystyrolbutadienlatex, die Gewinnung von Schwammgummi mit Treibmittel aus Latex und die Gewinnung von Kautschukderivaten aus Latex anstatt aus Rohkautschuk erwähnt. Die mechanische Stabilität des Latex kann heute dem Verwendungszweck angepaßt werden. C.S.

678.77... *Technische Polymerisationsverfahren zur Gewinnung synthetischen Kautschuks.* R. L. BEBB et al., Ind. Eng. Chem. *44*, 724–30 (1952). – Außer warmen und kalten Emulsionspolymerisationsverfahren und der Polymerisation in Gegenwart von Natrium wird auch die neue «Alfinpolymerisation» erwähnt. Bei dieser wird als löslicher Katalysator der Komplex eines Gemisches von Natriumverbindungen von Alkoholen und Olefinen verwendet. Sie läßt sich sowohl zur Herstellung von Polybutadien als auch von Butadien-Styrol-Mischpolymerisat anwenden. Die Produkte zeigen höhere Streck- und Scheuerfestigkeit als die durch Emulsionspolymerisation erhaltenen. Sie haben aber höhere Gefrier- und Erstarrungspunkte. C.S.

678.77... *Schwammkautschuk aus GR-S Latices.* L. und A. TALALAY, Ind. Eng. Chem. *44*, 791–5 (1952). – Während im allgemeinen synthetischer Kautschuk nicht an den natürlichen herankommt, scheint bei richtiger Auswahl des Styrolgehaltes eines Mischpolymerisates von Butadien und Styrol (ungefähr 10% Styrol gebunden) unter Zusatz eines Treibmittels ein Schwammgummi erhalten werden zu können, der dem Hevea-Schaum überlegen ist. C.S.

679.56... *Neue phosphorhaltige Harze, Phorylharze.* H. R. WRIGHT und H. ZENFTMAN, Chem. and Ind. 244 (1952); nach Angew. Chem. *64*, 285 (1952). – Aryloxy-phosphoryl-dichlorid, das durch Umsetzung von Phenolen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Calciumchlorid als Katalysator erhalten wird ($ROH + POCl_3 \rightarrow ROPOCl_2 + H_2O$), ergibt durch Polykondensation mit einem Diphenol phosphorhaltigen Phorylharze:

$$ROPOCl_2 + HOR'OH \rightarrow \left[\begin{array}{c} O \\ \| \\ -P-OR'O- \\ | \\ OR \end{array}\right]_n$$

Diese klaren, farblosen, glänzenden, glasartigen Massen erweichen bei 100–120 °C und sind unlöslich in Wasser, Alkohol und alipathischen Kohlenwasserstoffen, löslich in Äthylendichlorid und Mischungen von Alkoholen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Bei Raumtemperatur sind sie sehr beständig gegen Mineralsäuren. Sie zeigen gegenüber Glas und Metallen hohes Adhäsionsvermögen. C.S.

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

663.1... *Valorisation des hydrates de carbone métropolitains ou coloniaux par la fermentation en acétone et butanol.* A. MATAGRIN, Ind. Agricol aliment *69*, 287–305 (1952). – Parmi les progrès réalisés depuis 1940 dans la fermentation acétonobutylique, il est à citer son application au traitement des fruits sucrés tels que figues, dattes, bananes, ananas, raisins ou caroubes en excédent ou impropres à la consommation. Comme agent de fermentation on peut utiliser le *Clostridium acetobutylicum*, dont on se sert également en partant de matières amylacées, ou une autre bactérie du groupe butylique ou butyrique. En présence d'un excès de carbonate de calcium, on peut aboutir aux sels calciques d'acides gras. Ce même traitement peut évidemment aussi être appliqué aux mélasses de canne ou de betterave, après dialyse à travers parchemin, collodion, etc. Pour amorçage de cette fermentation, on a préconisé le recours au son de riz inoculé et introduit après nette évolution du microorganisme. Comme activateurs accroissant les rendements, on a indiqué en particulier l'addition de minimes quantités d'acide p-aminobenzoïque ou de p-aminophénylalanine. D'autres procédés, par exemple celui conduisant aux cétones aliphatiques à partir de composées plus simples et moyenant catalyse avec 5 à 50 % de carbure de calcium, peuvent conduire à une extension des emplois de la fermentation acétonobutylique. Plus récemment, on a aussi envisagé et essayé la transformation des mélasses en acétone et butanol. C'est surtout au Japon que la question acétone-butanol a progressé depuis cinq ans. C.S.

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten April und Mai 1952 folgende Exportwerte zu verzeichnen:

| Warengruppe | April 1952 | Mai 1952 |
|---|---|---|
| | Exportwerte in 1000 Franken | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren . . . . . | 27998 | 29870 |
| b) Chemikalien* . . . . . | 7391 | 7063 |
| c) Farbwaren . . . . . | 12528 | 16124 |
| d) Technische Fette, Öle, usw. | 1273 | 1632 |
| Total | 49190 | 54689 |
| Zum Vergleich 1951 | 72501 | 65702 |

* ohne Zollpositionen 1084–7

Im letzten Bericht wurde darauf hingewiesen, daß Frankreich und Großbritannien sowie weitere Länder des Sterlinggebietes infolge ihrer Zahlungsbilanzkrise gegenüber der Europäischen Zahlungsunion gezwungen waren, sehr einschneidende Importrestriktionen zu verfügen.

*Frankreich* hat im Monat April – teils autonom, teils nach Besprechungen in der gemischten schweizerisch-französischen Handelskommission – eine Übergangsregelung getroffen. Trotz dieser Regelung wurden aber die französischen Einfuhrlizenzen außerordentlich schleppend erteilt. Zahlreiche Exportfirmen des Chemiesektors erhielten nach dem französischen Einfuhrstop vom vergangenen Februar erst zu Beginn des Monates Juni wieder Importbewilligungen. Während 3½ Monaten war somit der Export nach Frankreich auf verschiedenen Gebieten fast vollständig unterbunden oder auf vereinzelte Sondergeschäfte beschränkt. Da noch keine Anzeichen dafür vorhanden sind, daß Frankreich in den nächsten Monaten seine Restriktionen lockern wird, können auch der zukünftigen Entwicklung des Exportes nach dem westlichen Nachbarland keine günstigen Prognosen gestellt werden. Zu den bisherigen Behinderungen kommt auf dem Farbstoffsektor noch dazu, daß auch hier Frankreich nun seine Zölle in Kraft gesetzt hat. Die meisten schweizerischen Farbstoffe werden jetzt mit einem Zoll von 30% belastet, während sie bisher zollfrei in Frankreich eingeführt werden konnten. Dazu kommen verschiedene administrative Maßnahmen, die sich eindeutig als weitere Benachteiligung des schweizerischen Farbstoffexportes auswirken. Die Inkraftsetzung der Zölle im gegenwärtigen Zeitpunkt ist umso unverständlicher, als sich die französische Farbstoffindustrie ja wegen der Importeinschränkungen ohnehin in einer bevorzugten Lage befindet.

Die zu Beginn des Monates Mai in London aufgenommenen Besprechungen über den zukünftigen schweizerisch-*britischen* Warenaustausch mußten unterbrochen werden, da Großbritannien wegen der damals noch ungewissen Entwicklung seiner Zahlungsbilanz im Rahmen der EPU keine langfristige vertragliche Bindungen eingehen wollte. Für den kontingentierten Sektor wurde das bisherige Abkommen mit seinen Warenlisten provisorisch bis Ende Juni 1952 verlängert. Für die früher liberalisierten Positionen konnte keine Übergangslösung getroffen werden, die den besonderen Bedürfnissen der Schweiz Rechnung getragen hätte. Einfuhrlizenzen werden nach wie vor nur auf Grund der Globalkontingente, die allen EPU-Ländern zur Ausnützung offenstehen, erteilt. Es verdient hier aber erwähnt zu werden, daß Großbritannien – im Gegensatz zu Frankreich – die Liberalisierung nicht vollständig aufgehoben hat, so daß nach wie vor eine Anzahl Produkte, so auch verschiedene chemische Erzeugnisse, ungehindert nach dem United Kingdom exportiert werden können.

Verhandlungen, die im April in Bern und Bonn stattgefunden haben, führten zu einem Abkommen mit der *Bundesrepublik Deutschland*, das bis 31. März 1953 Geltung hat. In dieser Vereinbarung wurden die Kontingente für nichtliberalisierte Waren in der bisherigen Höhe festgesetzt. Westdeutschland hat sich verpflichtet, Ausschreibungen, die die Grundlage für die Einreichung der Importgesuche bilden, nun in regelmäßigen Abständen vorzunehmen. Bisher erfolgten diese Ausschreibungen wegen der bis vor wenigen Monaten noch unbefriedigenden deutschen Zahlungsbilanz sehr unregelmäßig, was den schweizerischen Exporteuren und ihren deutschen Kunden die Disposition sehr erschwerte. Von den bedeutendsten schweizerischen Exportprodukten sind vor allem die Farbstoffe noch kontingentiert. Ein großer Teil der chemischen Erzeugnisse ist von Deutschland in zwei Etappen im Januar und April 1952 wieder liberalisiert worden. Es wurde verschiedentlich befürchtet, daß diese Liberalisierung erneut zu einem deutschen Importsog und damit wiederum zu einer deutschen Zahlungsbilanzkrise führen könnte. Diese Befürchtungen haben sich als unbegründet erwiesen. Die Steigerung der deutschen Einfuhr bewegt sich – zum mindesten auf dem Gebiete der chemischen Erzeugnisse – in verhältnismäßig bescheidenem Rahmen, was zeigt, daß der Nachholbedarf Westdeutschlands weitgehend gedeckt ist und daß auch deutsche Konkurrenzprodukte wieder in verstärktem Maße auf dem deutschen Markte erscheinen.

Im April 1952 haben in Bern Verhandlungen mit einer *griechischen* Delegation stattgefunden. Schweizerischerseits wurde

vor allem verlangt, daß Griechenland – im Rahmen seines generellen Einfuhrprogrammes für die Mitgliedstaaten der EPU – Importgesuche für schweizerische Produkte in gleicher Weise berücksichtige wie Begehren für Waren anderer Herkunft. Die griechischen Vertreter haben die gewünschten Zusicherungen gegeben, so daß erwartet werden darf, daß sich der Export nach Griechenland wieder günstiger entwickeln wird. Bis jetzt war unser Land bei der Durchführung des griechischen Einfuhrprogrammes nur in unbefriedigender Weise berücksichtigt worden. Diejenigen schweizerischen Exportartikel, die nicht in dem Programm enthalten sind, können nach wie vor nur im Kompensationsverkehr nach Griechenland geliefert werden.

Das *tschechoslovakisch*-schweizerische Abkommen über den Waren- und Zahlungsverkehr ist im Mai verlängert worden und zwar bis 31. März 1953. Im Großen und Ganzen erfuhren die Kontingente für chemische Produkte keine Änderungen. Erhöht wurden die Quoten für Lacke, Laboratoriumschemikalien und für Leuchtfarben.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

## Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

### Organische Zwischenprodukte

#### *1. Steroide*

*Research Corporation, New York:*

**HP 277980** (P 46). 3,9-Epoxy-11-keto-12-brom-cholansäure-methylester (Synthese von 11-Dehydro-corticosteron und Cortison). Man acyliert Desoxycholsäuremethylester in 3-Stellung, oxydiert die Oxygruppe in 12-Stellung zur Ketogruppe, führt in das Keton mit Hilfe von Selendioxyd in 9,11-Stellung eine Doppelbindung ein, verseift den 3(α)-Acyloxy-12-keto-cholensäuremethylester zur 3(α)-Oxy-12-keto-cholensäure, führt diese wieder in den Methylester über, reduziert die Ketogruppe zur Oxygruppe, veräthert die 12-Oxygruppe zur Methoxygruppe, ersetzt diese durch Halogen, spaltet Halogenwasserstoff ab, bromiert den erhaltenen 3,9-Epoxy-$\Delta^{11,12}$-cholensäuremethylester zum 11,12-Dibromderivat und behandelt dieses mit Chromat.

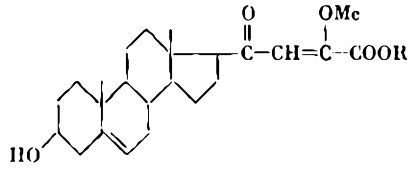
**HP 279205** (P 47). Überführung von Verbindungen mit der Atomgruppierung $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{Hal}{\overset{|}{C}}H-CH<$ in solche mit der Atomgruppierung $\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=C<$ (z. B. von 3,11-Diketo-4,12-dibrom-cholansäure-methylester in $\Delta^{4,5}$-3,11-Diketo-12-brom-cholensäuremethylester). Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels eines Hydrazinderivates, z. B. 2,4-Dinitro-phenylhydrazin.

*Merck & Co., Inc., Rahway:*

**HP 278934** (P 48). 17-Keto-steroide. Umsetzung von 20-Keto-pregnanen, welche in 3- oder 11-Stellung durch Halogen, Keto-, Oxy- oder Acyloxygruppen substituiert sein können, mit einem Alkylnitrit und Hydrolyse der gebildeten Oxime.

*Dr. Michael Erlenbach und Dr. Adolf Sieglitz, Franfkurt a. M.-Höchst:*

**HP 278935** (P 49). 21-Acetoxy-pregnen-(5)-ol-(3)-on-(20). Man läßt auf ein Enol-Alkalisalz eines Pregnen-(5)-ol-(3)-on-(20)-oxalosäurecesters-(21) der Formel




Jod einwirken, unterwirft den erhaltenen 21-Jod-pregnen-(5)-ol-(3)-on-(20)-oxalosäurecester-(21) in alkalischem Medium einer Säurespaltung und setzt das gebildete 21-Jod-pregnen-(5)-ol-(3)-on-(20) mit einem Salz der Essigsäure um.

**HP 278936** (P 48). 21-Jod-pregnen-(5)-ol-(3)-on-(20). Anlagerung von Jod unter Ausschluß von Wasser an ein Salz der Pregnen-(5)-ol-(3)-on-(20)-oxalosäure-(21).

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 279286** (48). 1-Oxo-7-acetoxy-2,13-dimethyl-14-transperhydrophenanthren-2-carbonsäurenitril. Man halogeniert 1-Oxo-7-acetoxy-2,13-dimethyl-14-trans-perhydrophenanthren und setzt das erhaltene Halogenid mit einem Metallcyanid um.

#### *2. Farbstoffzwischenprodukte*

*Dr. Michael Erlenbach und Dr. Adolf Sieglitz, Frankfurt a. M.-Höchst:*

**HP 277305** (P 49). Verbindungen der Indolyldiphenylmethanreihe. Kondensation von Benzophenonabkömmlingen, die in m-Stellung zur Ketogruppe durch Sulfogruppen und gegebenenfalls in p-Stellung durch Halogenatome oder Alkoxygruppen substituiert sind, mit Indolen.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**HP 278940** (P 49). Anhydridartiges Derivat einer 1-Oxynaphtalin-tetrasulfonsäure. Einwirkung von Oleum auf 1-Oxynaphtalin-3,6-disulfonsäure.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 280183** (49). 1-Carboxy-2-amino-5-sulfonsäure-(2'-carboxyphenyl)-ester. Einwirkung von Ammoniak auf die entsprechende 2-Chlor-Verbindung.

#### *3. Aminoverbindungen*

*Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:*

**HP 277982** (P 48). Salz des p-Chlor-phenyl-cyanamids und des Isopropyl-guanidins.

*N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:*

**HP 277987** (49). Diacetondiamin $[(CH_3)_2=C(NH_2)-CH_2-CH(NH_2)-CH_3]$. Man läßt Wasserstoff und Ammoniak oder ein primäres Amin in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators auf 2,2,4,4,6-Pentamethyl-tetrahydro-pyrimidin einwirken.

*Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:*

**HP 278584** (49). Thiosemicarbazone von Ketonen. Man führt Hydrazinrhodanid in Gegenwart des Ketons in Thiosemicarbazid über, welches sofort mit guter Ausbeute mit dem Keton reagiert.

**HP 279632** (49). 3-Amino-1-alkyl-benzole. Katalytische Reduktion von 4-Chlor- oder 4,6-Dichlor-3-nitro-1-alkylbenzolen.

*American Cyanamid Company, New York:*

**HP 278932** (P 47). Sulfat des Biguanids. Aus Harnstoff und einem Salz der Amidosulfosäure.

*Carbide and Carbon Chemicals Corporation, New York:*

**HP 278938** (P 47). Propan-1,2-diamin. Umsetzung von 1-Aminopropanol-2 mit Ammoniak in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators.

*Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:*

**HP 278939** (49). 4-Amino-4'-chlor-diphenylsulfon. Kondensation eines 4-Clor-benzolsulfonsäurederivates mit durch einen zur Aminogruppe hydrolysierbaren Rest substituiertem Benzol oder eines Benzolsulfonsäurederivates, welches in 4-Stellung einen zur Aminogruppe hydrolysierbaren Rest trägt, mit Chlorbenzol in Gegenwart eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators und anschließende Bildung der Aminogruppe durch Hydrolyse.

**HP 280182** (50). 4-Carbomethoxy-3-oxy-phenylguanidin. Kondensation von 4-Amino-2-oxy-benzoesäuremethylester mit Cyanamid.

*Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»), Ludwigshafen a. Rh.:*

**HP 279631** (P 49). p-Amino-dimethylanilin. Man nitrosiert Dimethylanilin in saurem Milieu, setzt aus dem Nitrosierungsprodukt das p-Nitroso-dimethylanilin in Freiheit und reduziert es katalytisch.

*N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:*

**HP 280476** (P 48). 1-(4'-Oxy-phenyl)-2-methylamino-äthanon. Man setzt Phenol in wasserfreier Lösung und in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Methylamino-acetonitril um und hydrolysiert in der erhaltenen Verbindung der Formel $HO-C_6H_4-C(=NH)-CH_2-NH-CH_3$ die Iminogruppe zur Ketogruppe.

*General Mills, Inc., Minneapolis:*

**HP 280832** (P 46). γ-Acetylamino-γ,γ-dicarbäthoxybutyraldehyd. Einwirkung von Acrolein auf Acetylamino-malonsäure-diäthylester.

### 4. Ungesättigte Verbindungen

*L. Givaudan & Co. Société Anonyme, Vernier:*

**HP 277981** (P 48). α-Jonon aus Pseudojonon unter Verwendung von Bortrifluorid als Ringschlußmittel.

*Richard T. Arnold, Zürich:*

**HP 279627** (P 47). Allyl-diphenyl-essigsäure. Umlagerung von Diphenyl-essigsäureallylester mittels basischer Substanzen.

*Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 279629** (P 48). Acetylenalkohole durch Umsetzung von 1-Alkinen mit Aldehyden oder Ketonen; Verwendung von durch Behandlung mit Calciumcarbid auf einen Wassergehalt von weniger als 15 % eingestelltem Kaliumhydroxyd als Kondensationsmittel.

**HP 279909** (P 48). Methacrylsäuremethylester. Man behandelt Acetoncyanhydrin mit Pyroborsäure oder Borsäureanhydrid, läßt auf das erhaltene Borsäureestergemisch konz. Säure einwirken, führt die Nitrilgruppe durch Zugabe von Wasser in die Amidgruppe über und behandelt das gebildete Methacrylamid mit Methylalkohol und Wasser.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 280474** (49). α,β-Ungesättigte Carbonsäureester aus β-Halogencarbonsäureestern. Verwendung von aliphatischen tertiären Aminen als halogenwasserstoffabspaltende Mittel.

*Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:*

**HP 280834** (P 48) Vinylallyläther. Umsetzung von Acetylen mit Allylalkohol bei 70–100° unter Druck und in Gegenwart von viel Kaliumallylat.

### 5. Verschiedenes

*E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington:*

**HP 277296** (P 46). Terephtalsäure. Durch einstufige Oxydation von p-disubstituierten Benzolen (insbesondere von p-Xylol) mit Salpetersäure bei erhöhtem Druck und bei über 150°.

**HP 277986** (P 46). Anisol. Umsetzung von Phenol mit Dimethyläther in der Dampfphase in Gegenwart eines wasserentziehenden Katalysators bei 200–400°C.

*Glaxo Laboratories Limited, Greenford (Großbritannien):*

**HP 277300** (P 47). 2,6-Dijod-diphenyläther (Synthese von Thyroxin). Tetrazotierung der entsprechenden 2,6-Diamino-Verbindungen in Abwesenheit von Wasser und Behandlung der Tetrazoverbindungen mit einem Jodid.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 277653** (P 47). Toluol-2,4,6-triisocyanat. Man läßt zuerst Phosgen in der Kälte auf eine wasserfreie Lösung von 2,4,6-Triamino-toluol einwirken und setzt hierauf das Einleiten von Phosgen bei über 95° unter ständiger Entfernung des entstehenden Chlorwasserstoffes fort.

**HP 279626** (P 47). Toluol-2,4,6-triisocyanat. Man leitet Phosgen in eine wasserfreie Suspension des Trihydrochlorids des 2,4,6-Triamino-toluols, und zwar bei über 85° und unter fortwährender Entfernung des entstehenden Chlorwasserstoffes.

**HP 277984** (49). 2,5-Dimethoxy-tetrahydrofuran. Durch Hydrierung aus 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydro-furan.

**HP 278583** (49). 2-Äthyl-furan. Durch Hydrierung aus 2-Vinylfuran.

**HP 280181** (49). Sylvan. Hydrierung von Furfurol in der Dampfphase bei 225–275° und bei höchstens 5 Atm. in Gegenwart eines von Erdalkaliverbindungen freien porigen Kupferkatalysators.

*N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:*

**HP 277657** (P 43). 1,3-Dimethyl-5-oxy-benzol. Man leitet Isophoron in der Dampfphase bei 400–650°C über aktiviertes Aluminiumoxyd.

*General Mills, Inc., Minneapolis:*

**HP 278286** (P 48). γ-Nitro-γ,γ-dicarbäthoxy-butyraldehyd. Umsetzung von Nitromalonsäurediäthylester mit Acrolein in Gegenwart von alkalischen Stoffen.

*General Aniline & Film Corporation, New York:*

**HP 278582** (P 46). Acetale des Malonaldehyds. Umsetzung von Orthoameisensäureestern mit Vinyläthern.

*N. V. Organon, Oss (Niederlande):*

**HP 278588** (P 48). 5,8-Dimethoxy-tetralon-2. Reduktion von 6-Methoxy-1,4-naphtochinon mit RANEY-Nickel in Benzol, Methylierung des erhaltenen 1,4-Dioxy-6-methoxy-naphtalins und partielle Reduktion des Trimethoxyderivates.

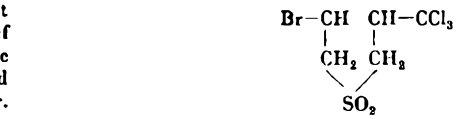
**HP 278589** (P 48). In 6-Stellung substituierte 1,4-Naphtochinone. Durch Diensynthese aus p-Benzochinon und in 2-Stellung substituiertem Butadien-1,3.

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

**HP 279289** (49). 2-Alkyl-4-oxymethyl-5-phenyl-oxazoline (Zwischenprodukte für Chloramphenicol und dergleichen). Veresterung von β-Phenyl-serin, Kondensation des Esters mit einem Iminoäther [Alkyl–C(=NH)–$OC_2H_5$], Reduktion des erhaltenen 2-Alkyl-5-phenyl-oxazolin-4-carbonsäureesters mit Li-Al-Hydrid.

*United States Rubber Company, New York:*

**HP 279290** (P 47). Verbindung der Formel



Aus Butadiensulfon und Trichlorbrommethan.

*Bozel-Maletra Société Industrielle de Produits Chimiques, Paris:*

**HP 280471** (P 47). α-Naphtylessigsäure. Man erhitzt Monochloressigsäure mit Naphtalin in Gegenwart eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators.

W. HEMMELER

## Addendum

In meinem Aufsatz über «*Fortschritte in der quantitativen organischen Mikroanalyse, insbesondere in der Bestimmung funktioneller Gruppen*» (Chimia *6*, 34, 1952) habe ich auch über die mikroanalytische Bestimmung des Sauerstoffes ganz kurz berichtet. Da in diesem Bericht die großen Verdienste J. UNTERZAUCHERS um die Entwicklung dieser Methode nicht richtig zum Ausdruck kommen, sehe ich mich veranlaßt, dazu noch folgende Ergänzung und Berichtigung zu bringen: Während M. SCHÜTZE (Z. anal. Chem. *118*, 245, 1939) bei dem von ihm entwickelten Halbmikroverfahren zur direkten Sauerstoffbestimmung, wie auch W. ZIMMERMANN (Z. anal. Chem. *118*, 258, 1939), der das Verfahren von SCHÜTZE in den Mikromaßstab übertragen hat, die Krackgase im Stickstoffstrom über einen nur auf 1000 °C erhitzten Kohlekontakt leiten, die Oxydation des entstehenden Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd mit Jodpentoxyd bei Zimmertemperatur vornehmen, das Kohlendioxyd dann gravimetrisch bestimmen und ZIMMERMANN beim Mikroverfahren außerdem noch den hohen Blindwert von 100 γ $CO_2$ in Abzug bringen muß, hat kurze Zeit später J. UNTERZAUCHER (Ber. dtsch. chem. Ges. *73*, 391, 1940) durch Anwendung der sogenannten Umkehrspülung und durch genaue Einhaltung einer von ihm als notwendig erkannten Temperatur von 1120 °C (statt 1000 °C) für den Kohlekontakt eine *Präzisionsmethode* geschaffen, die *blindwertfrei* arbeitet. Das Kohlenoxyd oxydiert UNTERZAUCHER mit auf 120 ° erhitztem Jodpentoxyd und statt das Kohlendioxyd zu wägen, bestimmt er das in äquivalenter Menge freiwerdende Jod maßanalytisch, indem er es in Natronlauge auffängt und dann zu Jodat oxydiert. 1 mg O entspricht 7,50 ml n/50-$Na_2S_2O_3$. Mit 2–4 mg Substanz dauert eine Analyse in kontinuierlichem Betrieb nur 30 Minuten.

H. LIEB

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

CHIMIA

Volumen 6 Fasc. 8 1952 Pag. 177 – 200

# Neue Wege in der Verwendung elektrischer Energie zu chemischen Vorgängen (Glimmlicht-Elektrolyse)

Von Alfons Klemenc

Institut für Allgemeine Chemie, Technische Hochschule in Wien

Bei der gewöhnlichen Elektrolyse befinden sich beide Elektroden in der Lösung, an denen sich die elektrochemischen Vorgänge abspielen. Es war nun zu sehen, wie sich die Vorgänge gestalten, wenn die Elektroden in den Gasraum verlegt werden, was durch Anwendung einer höheren Spannung und Verminderung des Druckes in der Elektrolysenzelle möglich ist. In diesem Fall bleibt im Vergleich mit der gewöhnlichen Elektrolyse nur noch der Übertritt des elektrischen Stromes an den Phasengrenzen Flüssigkeit–Gas übrig, während sich alle anderen Bedingungen ändern. Die Phasengrenzfläche übernimmt die Funktion der Metallelektrode.

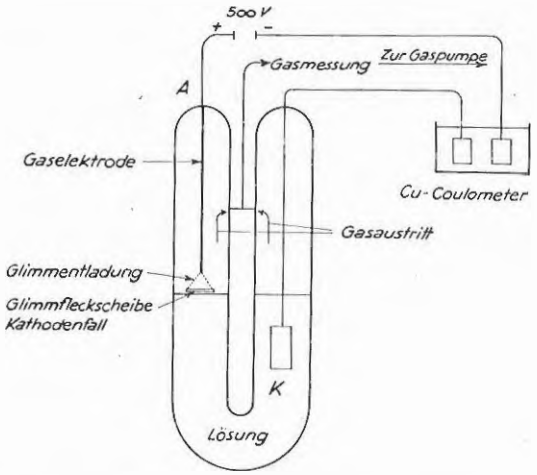



*Abb. 1.* Prinzipielles zu einer Glimmlicht-Elektrolyse. Experimentell verwendete Anordnungen (VI, X)

Es sind nun zwei Elektrodenvorgänge möglich:

a) Polare Vorgänge, die streng nach dem Faraday-Äquivalent ablaufen und vom Elektrolyten direkt nicht abhängig sind.

b) Apolare Vorgänge, die von der Natur des Elektrolyten abhängen, deren Gesetzmäßigkeit man allgemein noch nicht kennt und die Gegenstand besonderer Untersuchungen sind; sie sind für die Glimmlicht-Elektrolyse ausschlaggebend.

Es sollen nun einige Beispiele behandelt werden.

1. *Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure* (IV, V, VII, X, XI, XII, XIII[1]). Bei der Elektrolyse bilden sich drei Oxydationsprodukte in der Lösung, Wasserstoffperoxyd $H_2O_2$, Carosäure $H_2SO_5$ und die Perschwefelsäure $H_2S_2O_8$; im Gas entsteht Wasserstoff (*b*) und Knallgas (*a*). Die gebildeten Mengen drücken wir in aktivem Sauerstoff aus, die sich nach der Gleichung ergeben

$$\left.\begin{aligned} H_2O_2 &\rightarrow H_2O + 1/2\ O_2 \quad s_1 \\ H_2SO_5 &\rightarrow H_2SO_4 + 1/2\ O_2 \quad s_2 \\ H_2O + H_2S_2O_8 &\rightarrow 2\,H_2SO_4 + 1/2\ O_2 \quad s_3 \end{aligned}\right\} \text{aktiver Sauerstoff}$$

Es sind $s_1$, $s_2$ und $s_3$ Kubikzentimeter Sauerstoff ($p = 760$, $t = 0\,°C$), der gesamte aktive Sauerstoff $S = s_1 + s_2 + s_3$, $o_c$ ist der Sauerstoff, der sich aus dem Gewicht des abgeschiedenen Kupfers in Cu-Coulometer berechnet, ist also ein Maß für die aufgewendete Coulomb:

$$\frac{100\ (s_1 + s_2 + s_3)}{o_c} = \%\ S$$

% S demnach ein Maß für das Faraday-Äquivalent der im Elektrolyten erfolgten Oxydation.

Es bedeuten: n Normalität der Schwefelsäure, *a* gebildete Menge Knallgas, *b* gebildete Menge Wasserstoff in Kubikzentimetern.

Anode im Gasraum, Strom 60 mA, 180 Coulomb, Druck 15 Torr, Temperatur der Elektrolytlösung 10 °C

| | n | $o_c$ | $H_2O_2$ | $H_2SO_5$ | $H_2S_2O_8$ | % S | im Gas | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | *a* | *b* |
| Anode im Gas | 2 | 11,2 | 3,4 | 15,9 | 4,9 | 217 | 26 | 40 |
| | 4 | 10,7 | 3,3 | 22,1 | 14,1 | 371 | 1,6 | 56 |
| Kathode im Gas | 2 | 10,5 | 0,3 | 2,9 | 1,2 | 44 | 15 | 32 |
| | 4 | 10,7 | 0,3 | 3,5 | 1,3 | 47 | 6,6 | 32 |

In diesem einfachen Beispiel erkennt man bereits das typische Bild einer Glimmlicht-Elektrolyse: Die große Überschreitung des Faraday-Äquivalentes, wenn die Anode im Gasraum sich befindet. Es bilden sich auch die gleichen Produkte, wenn sich die Kathode im Gasraum befindet, an der Kathode daher ebenfalls Oxydationen vor sich gehen; das Ausmaß der Oxydation ist hier jedoch geringer. Ferner sieht man, daß sowohl an der Gasanode als auch an der Gaskathode Wasserstoff gebildet wird: in beiden Schaltungen ferner entsteht auch Knallgas. Bei einer 2n-Säure wird das Faraday-Äquivalent um das 2,2fache, bei der 4n-Schwefelsäure

[1] Die römischen Zahlen sind Hinweise auf die am Schluß angegebenen Literaturstellen.

um das 3,7fache des FARADAY-Äquivalentes überschritten. Bei höheren Konzentrationen der Schwefelsäure steigt der Wert etwas über das 6fache.

Die Oxydation entspricht folgendem apolarem Vorgang (R bedeutet einen oxydierbaren Stoff in der Lösung)

$$H_2O + R = RO + H_2 \quad \text{Oxydation} \qquad (1)$$
$$H_2O = H_2 + 1/2\ O_2 \quad \text{Knallgasbildung} \qquad (2)$$

Der gebildete Wasserstoff ist demnach das Äquivalent der Oxydation, die in der Lösung der verdünnten Schwefelsäure zu beobachten ist.

Man kann die Oxydation noch wesentlich steigern, wenn in der Lösung Sauerstoffakzeptoren, z. B. $Fe^{II}$ oder $Sn^{II}$-Salze, sich befinden.

Anode im Gasraum, 60 mA, 180 Coulomb, Druck 20–30 Torr, Temperatur der Lösung 10 °C

| Elektrolyt | % S |
|---|---|
| 1. 2n-$H_2SO_4$ | 210 |
| 2. 4n-$H_2SO_4$ | 360 |
| 3. 2n-$H_2SO_4$ + 0,05m-$FeSO_4$ | 440 |
| 4. 4n-$H_2SO_4$ + 0,065m-$FeSO_4$ | 750 |
| 5. 2n-$H_2SO_4$ + 0,1m-$SnSO_4$ | 1150 |

Das Beispiel 5 zeigt, daß hier bereits das fast 12fache des FARADAY-Äquivalentes oxydiert wird.

**2.** Es lassen sich auch Reduktionen mit der Glimmlicht-Elektrolyse durchführen, z. B. Chlorsäure (VI).

Es bedeutet: m Mole $HClO_3$ pro Liter, m′ Mole HCl pro Liter, $V_{o_2}$ entwickelter Sauerstoff in Kubikzentimetern.

Die Reduktion ist hier als ein direkter Zerfall nach der Gleichung

$$HClO_3 = HCl + 3/2\ O_2$$

zu betrachten.

$$\% \text{ Reduktion} = \frac{100\, V_{o_2}}{o_o}$$

| | m | m′·$10^2$ | o | a | $V_{o_2}$ | % Reduktion |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Anode im Gas | 0,12 | 0,014 | 2,8 | 25,3 | 88 | 3100 |
| | 2,44 | 0 | 2,8 | 0 | 114 | 4070 |
| | 2,41 | 2,8 | 3,1 | 2,4 | 113 | 3600 |
| Kathode im Gas | 0,12 | 1,4 | 10,3 | 32,5 | 44 | 420 |
| | 2,34 | 9,9 | 5,0 | 12,2 | 33 | 660 |

Sonstige experimentelle Bedingungen wie oben angegeben.

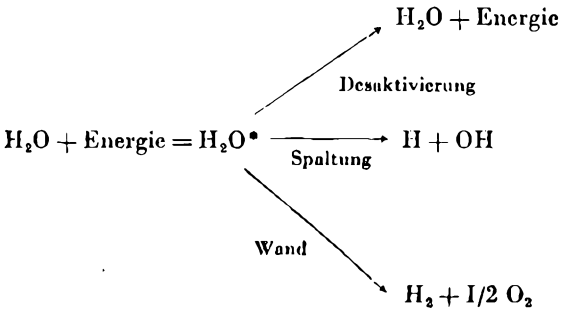
Man sieht, die Reduktion erfolgt sowohl an der Gasanode als auch an der Gaskathode; hier liegt der bemerkenswerte Fall, daß die Reduktion an der Gasanode größer ist als an der Kathode. In beiden Fällen wird das FARADAY-Äquivalent erheblich überschritten: bei einer HCl-freien 2,4-mol-Chlorsäure beträgt die Überschreitung bereits das 40fache des FARADAY-Äquivalentes.

Es sind keine Zwischenprodukte feststellbar. Auch Kaliumchlorat $KClO_3$ gibt in der Lösung Sauerstoff ab und zwar etwa das 5fache des FARADAY-Äquivalentes. Wenn man bedenkt, daß dieses Salz erst bei etwa 350 °C Sauerstoff abspaltet, bei der Glimmlicht-Elektrolyse dies schon in verdünnter Lösung erfolgt, so erhält man ein ungefähres Bild über die eigenartigen Reaktionen, die sich im System der Glimmlicht-Elektrolyse abspielen. Gleich verhält sich Natriumchlorit $NaClO_2$.

Bei der Glimmlicht-Elektrolyse hat sich gezeigt, daß die Anwesenheit von Chlorionen auf den Verlauf der elektrochemischen Vorgänge einen besonderen Einfluß ausübt.

Über die Vorgänge, die sich bei der Glimmlicht-Elektrolyse tatsächlich abspielen, kann man vorerst nur mit Sicherheit feststellen, daß sie alle unter dem Einfluß der Stoffe stehen, welche durch die thermische Einwirkung des elektrischen Stromes auf die $H_2O$-Molekel in der Gasphase gebildet werden.

Das folgende Schema gibt ein ungefähres Bild:




Es soll auf Grund dieses Schemas die Bildung der drei Oxydationsprodukte der Schwefelsäure qualitativ entwickelt werden, von denen oben die Rede ist.

Das Hydroxyl OH ist im Glimmbogen in sehr großer Konzentration vorhanden (IX).

a) Bildung des Wasserstoffperoxydes. Diese entsteht einfach durch den Zusammentritt von zwei Hydroxylen, $2OH = H_2O_2$; diese Reaktion ist bereits in vielen Gasreaktionen experimentell sicher festgestellt worden.

b) Die Perschwefelsäure entsteht nach Gleichung (3) oder (4). Zwischen beiden Vorgängen ist vorderhand nicht zu unterscheiden, doch sprechen verschiedene Beobachtungen mehr für Reaktion nach (3.)

$$H_2SO_4 + H = HSO_4 + H_2 \qquad (3)$$
$$2HSO_4 = H_2S_2O_8$$
$$H_2SO_4 + OH = HSO_4 + H_2O \qquad (4)$$

c) Die Caro-Säure entsteht aus dem Radikal $HSO_4$ und Hydroxyl nach der Gleichung

$$HSO_4 + OH = H_2SO_5$$

Daß diese Reaktionen so verlaufen, ergeben mehrere experimentelle Erfahrungen. Während z. B. Sulfate keine Persulfate geben, liefern z. B. $KHSO_4$, $NH_4HSO_4$ usw. die gleichen Mengen Persulfate wie die freie Schwefelsäure. Die Oxydation der Schwefelsäure wird durch $Cl^-$-Ionen

vermindert; es zeigt sich nun (VII), daß diese Oxydation gerade Reaktionen beeinflußt, wo das Hydroxyl maßgebend beteiligt ist, also die Bildung des Hydroperoxydes und der Caro-Säure.

Die Bildung von angeregten Wassermolekeln $H_2O$ und ihre Zersetzung an der Wand ist durch besondere Anordnungen (Vermehrung der Wand) und im «Kugelversuch» sicher nachgewiesen (V, IX).

**3.** Das Verhalten in Wasser gelöster organischer Verbindungen wird in untenstehender Tabelle an einigen Beispielen ausgeführt. Stets Anode im Gasraum, Spannung 550 Volt, Temperatur 10 °C.

Was bei der Elektrolyse hier angeführter Lösungen organischer Stoffe und allen anderen bisher untersuchter besonders auffällt, ist der außerordentlich niedrige Gehalt an Sauerstoff in den gebildeten Gasen. Es kann keine bedeutende Oxydation der organischen Molekel durch den bei der Elektrolyse gebildeten Sauerstoff vorliegen, wie dies etwa z. B. beim Äthylalkohol zu erwarten wäre; man findet hier keine bemerkenswerte Bildung von Essigsäure. Es geht vielmehr durch die hohen Konzentrationen der im Gasraum gebildeten Ionen ein katalytischer Zerfall vor sich, der die apolare Knallgasbildung in irgendeiner Weise beeinflußt.

Zur Reihe 4 (Äthylalkohol) wäre noch folgende Bemerkung zu machen. Die Oberfläche der Glimmfleckscheibe beträgt bei dem angegebenen Druck etwa 1,5 $cm^2$, die Angabe der Tabelle berücksichtigend, ergibt sich die pro Sekunde pro Quadratzentimeter entwickelte Gasmenge in Kubikzentimeter.

$$\frac{3500}{5 \cdot 60 \cdot 1{,}5} = 7{,}8 \text{ cm}^3/\text{sec. cm}^2$$

Das ist sicher eine beachtenswerte Leistung der Glimmlicht-Elektrolyse, die man an Elektroden, die sich in der Lösung des Elektrolyten befinden, kaum je wird erreichen können.

Es ist gezeigt worden, daß sowohl an der Anode wie an der Kathode gleiche chemische Umsetzungen festgestellt werden können. Es ist daraus zu schließen, daß mit Wechselstrom die gleichen Ergebnisse zu erzielen sein werden wie mit Gleichstrom; das hat sich auch vollkommen bestätigt (X).

Es ergibt sich nun die Frage: Was sind die Ursachen, welche die beschriebenen eigenartigen Vorgänge bewirken. Aus der Physik des Durchganges elektrischer Ladungen durch verdünnte Gase weiß man, daß sich knapp an den Elektroden ein besonderer Potentialfall einstellt. Betrachtet man die oben bereits angegebene Skizze etwas näher, so sieht man: ist die Anode im Gasraum, so steht über der Flüssigkeit der Kathodenfall, wäre die Kathode im Gasraum, so stünde über der Flüssigkeit der Anodenfall.

Wir haben die Werte für den Kathoden- und Anodenfall in einigen Elektrolytlösungen bestimmt (VIII). Es beträgt der Kathodenfall über 2n-Schwefelsäure 370 Volt, über 8n-Schwefelsäure 434 Volt, bei einem Strom von 20 bzw. 60 mA; der Anodenfall beträgt etwa 70 Volt.

Man sieht, daß die Werte für den Kathoden- und Anodenfall fast *gleich groß sind wie bei Verwendung von Metallelektroden.* – Bemerkenswert ist, daß sich danach Flüssigkeits- und Metallelektroden gleich verhalten, in der Art ihrer Beteiligung des Überganges des elektrischen Stromes. *Es verhalten sich demnach die Phasenübergänge Metall–Gas, Flüssigkeit–Gas, oder umgekehrt, für den elektrischen Strom vollkommen gleich;* ein physikalisch vorerst nicht zu erwartendes Verhalten.

Wenn man das hier Vorgebrachte berücksichtigt, so sieht man: Das Eigenartige der Glimmlicht-Elektrolyse

| Elektrolyt | Konz. Mol/l | Strom mA | $\sigma_c$ | Gefördertes Gas Liter | l/kWh[1] | Gasanalyse[2] % $CO_2$ | % $O_2$ | % CO | % $H_2$ | % $CH_4$ | % $C_2H_6$ | % $C_2H_4$ | Druck Torr | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Natriumacetat $CH_3CO_2Na$ | 3,7 | 50 | 11 | 0,3 | 9 | 11 | (1,2) | 13 | 71 | — | (1) | — | 20 | |
| | 1,0 | 50 | 8 | 0,14 | 6 | 9 | (0,2) | 8 | 74 | 3 | — | — | 20 | |
| 2. Ameisensaure $HCO_2H$ | 1,0 | 50 | 4 | 0,12 | 13 | 34 | (0) | 14 | 47 | (2) | — | — | 20 | |
| 3. Essigsaure $CH_3CO_2H$ | 3,7 | 50 | 3,2 | 0,23 | 24 | 14 | (0,6) | 33 | 38 | 11 | — | — | 20 | *a*[3] |
| | | | | | | | | | 44 | — | 6 | — | | *b* |
| | 1,3 | 50 | 4,1 | 0,16 | 13 | 14 | (0,3) | 23 | 47 | 15 | — | — | 20 | *a*[3] |
| | | | | | | | | | 55 | — | 7 | — | | *b* |
| 4. Äthylalkohol 4,7 %-Lösung | Dauer 5' | 450 | Volt 720 | 3,5 | 130 | 0,7 | (0,7) | 22 | 53 | 7 | — | 7 | 270 | |
| | 9' | 300 | 670 | 3,2 | 106 | 0,1 | (0,7) | 22 | 55 | 7 | — | 6 | 270 | |

[1] Bedeutet Liter gefördertes Gas pro Kilowattstunde.

[2] Nicht angegeben sind Stickstoffgehalt und andere in geringen Mengen vorhandene Gase.

[3] Trennung $CH_4$–$C_2H_6$ nicht durchgeführt. Reihe *a* gibt an, wenn sich nur Methan, Reihe *b* wenn sich nur Athan gebildet hätte; in Wirklichkeit bilden sich beide Gase.

liegt in der Verwendung des Anoden- und Kathodenfalles, in dem eine große Energiekonzentrierung vorkommt. Hier ergeben sich Wirkungen, welche die polaren elektrochemischen Vorgänge der gewöhnlichen Elektrolyse größenordnungsmäßig übersteigen – entsprechend natürlich der verwendeten Energiemenge. Daß diese Energiemenge so wirksam sich verwenden läßt, ist dem Zusammentreffen mehrerer günstiger Umstände zu verdanken. Der Anoden- und ganz besonders der Kathodenfall sind Stellen besonders hoher Temperatur. An diesen Stellen sind angeregte und elektrisch geladene Molekel, Radikale und Ionen, vorhanden und bilden so ein besonderes Reaktionsgebiet. Dieses Gebiet, in unmittelbare Nähe einer wäßrigen Lösung gebracht, führt zu einem Reaktionssystem, das in dieser Art eine besondere Beachtung verdient. Hier sind außerordentliche Vorgänge zu erwarten; sie verlaufen in einem Reaktionssystem, das sonst nicht experimentell hergestellt werden kann.

Ganz besonders dürfte die Chemie anorganischer Stoffe durch die Verwendung der hohen Energiekonzentrierungen im Anoden- und Kathodenfall Vorteile ziehen können. Es ist nicht möglich, auf diesen Punkt hier einzugehen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß mit den hier angegebenen Anordnungen chemische Vorgänge mit Aufwendung elektrischer Energie durchgeführt werden, die bei der gewöhnlichen Elektrolyse überhaupt nicht gemacht werden können, wie es die Beispiele in der letzten Tabelle zeigen. Da die Reaktion nur an der Phasengrenze Flüssigkeit–Gas verläuft, spielt das Elektrodenmaterial keine Rolle.

*Literatur*


II A. Klemenc, Z. physik. Chem. Cohen-Festband *1927*, 378.
III A. Klemenc und H. F. Hohn, Z. physik. Chem. *154*, 385 (1931).
IV A. Klemenc und H. F. Hohn, Z. physik. Chem. *166*, 343 (1933).
V A. Klemenc und Th. Kantor, Z. physik. Chem. *B. 27*, 359 (1935).
VI A. Klemenc und R. Eder, Z. physik. Chem. *179*, 1 (1937).
VII A. Klemenc und H. Kalisch, Z. physik. Chem. *182*, 91 (1938).
VIII A. Klemenc und H. Millebret, Z. physik. Chem. *B. 40*, 252 (1938).
IX A. Klemenc und G. Heinrich, Z. physik. Chem. *183*, 217 (1938).
X A. Klemenc, Z. physik. Chem. *183*, 297 (1939).
XI A. Klemenc, Z. anorg. allg. Chem. *240*, 167 (1939).
XII A. Klemenc, Mh. Chem. *75*, 42 (1944).
XIII A. Klemenc, Mh. Chem. *76*, 38 (1944).
XIV A. Klemenc, Mh. Chem. *81*, 122 (1950).
XV A. Klemenc, Mh. Chem. *78*, 243 (1946).


# Trocknen in der chemischen Industrie


Von Dr. Ing. Ditmar Bachmann

Frankfurt am Main-Höchst


Das Trocknen von festen Stoffen spielt in der chemischen Industrie bei der Herstellung von Chemikalien, Farbstoffen, Pharmazeutika usw. eine bedeutende Rolle.

Unter Trocknen versteht man die Entziehung von Feuchtigkeit aus einem Stoff mittels Wärme. Man unterscheidet zwei grundsätzlich verschiedene Vorgänge. Entweder wird die Feuchtigkeit von einem Medium, meist Luft, das gleichzeitig als Wärmeträger dient, aufgenommen (Verdunstung) oder sie wird in Form ihres Dampfes durch Verdampfen auf heißen Flächen entfernt (Verdampfung). Beim Verdunstungsvorgang bleibt die Temperatur des *feuchten* Gutes stets unter der Siedetemperatur der aufzutrocknenden Flüssigkeit, während sie beim Verdampfungsvorgang stets der dem jeweiligen Druck zugeordneten Siedetemperatur entspricht. Das völlig *trockene* Gut nimmt am Ende des Trockenvorganges bei der Verdunstung die Temperatur des Trockenmediums und bei der Verdampfung die der wärmeübertragenden Fläche an.

Stets erfolgt bei der Trocknung eine Zustandsänderung der aufzutrocknenden Flüssigkeit, wobei die Wärme in die Oberfläche des Gutes eindringt und sich nach den Gesetzen der Wärmeleitung in diesem ausbreitet und die Umwandlung der Flüssigkeit in den dampfförmigen Zustand vollzieht. Im Falle der Verdunstung geht die Flüssigkeit unter einem gewissen Teildruck dampfförmig in das Trägermedium über, während im Falle der Verdampfung der Dampfdruck im Innern des Gutes einen etwas höheren Wert aufweist als außerhalb desselben. In beiden Fällen tritt der Dampf infolge des herrschenden Druckgefälles aus dem Feststoff aus. Der Trockenprozeß beruht also auf Diffusionsvorgängen, die mit Wärmebewegung gekoppelt sind.

Infolgedessen sind zur rechnerischen Erfassung von Trockenvorgängen sowohl thermodynamische[1] als auch Wärme- und Stoffaustauschgesetze zu berücksichtigen.

Die thermodynamischen Grundlagen der Verdunstungstrocknung werden meistens aus dem Mollierschen *i,x*-Bild[2] entnommen. Stoff- und Wärmeaustausch beim Trockenprozeß sind umfassend von Kirschbaum[3] behandelt worden. Bei der Verdampfungstrocknung, die bei Normaldruck oder auch bei vermindertem Druck erfolgen kann, sind auch die Gesetze der Thermodynamik und des Wärme- und Stoffaustausches maßgebend.

Je nachdem, ob der Trockenvorgang durch Verdunstung, Verdampfen bei Normaldruck (Ausdampfen) oder bei vermindertem Druck (Vakuumausdampfung) erfolgt

[1] E. Schmidt, *Technische Thermodynamik*, 3. Auflage, S. 328, Verlag Springer, Berlin 1945.

[2] R. Mollier, *Das i,x-Diagramm für Dampfluftgemische*, Z. Ver. dtsch. Ing. *73*, 1009 (1929).

[3] E. Kirschbaum, *Zustand des Gases und nassen Gutes beim Trokkenvorgang*, Chem.-Ing.-Techn. *23*, 129 (1951), *21*, 89 (1949).

*Tab. 1. Systematik des Trocknens* nach KIESSKALT[4]

| Anordnung und Bewegung des Gutes ↓ / Dampftragendes Medium → | I. Verdunstung in umgewälzte, wärmeübertragende Heißluft, durch Frischluftzufuhr oder Zwischenstufenheizung regeneriert | II. Ausdampfen bei Normaldruck, Wärmezufuhr durch beheizte Wände | III. Vakuumausdampfung Wärmezufuhr vorzugsweise durch Strahlung |
|---|---|---|---|
| 1. Gut ruht auf feststehenden oder bewegten Unterlagen aus Metall, Siebgewebe, Textilien. Kein Umbrechen des Gutes (stetig + diskontinuierlich) | Trockenschrank mit Horden (meist in ausfahrbaren Gestellwagen)<br>Kanaltrockner mit Wagenlauf<br>Bandtrockner mit Mehrfachbändern und Überwürfen<br>Spiralbandtrockner<br>umlaufende Horden in Wendelanordnung | Ein- und Zweiwalzentrockner (Dünnschichtapparat)<br>Trockenzylinder (Papier, Textilien) | Vakuumschrank mit Horden<br>Ein- und Zweiwalzentrockner (mit wechselschaltbaren Abfüllbehältern auch halbkontinuierlich) |
| 2. Fortlaufendes Umbrechen durch Rührwerkzeuge (stetig) | Etagentrockner (auch KNÄMER-Mühlenfeuerung) | Schaufeltrockner<br>Tellertrockner<br>Trockenschnecken (Muldentrockner) | Schaufeltrockner (auch mit Abfüllbehältern, vgl. oben) |
| 3. Schwerkraftumwälzung | Trommeltrockner (Drehrohr meist mit oberflächenvergrößernden und umschüttenden Bleicheinbauten)<br>Rieseltrockner | Röhrentrockner<br>Mahltrockner (beheizte Rohrmühle) (Umluftanteil wesentlich) | |
| 4. Luftförderung | Zerstäubungstrockner (für siebfeines Gut)<br>Stromtrockner (z. B. nach BÜHLER, pneumatische Förderung abgeschleuderter Kristalle) | | |

und je nach der entsprechenden Bearbeitung des Gutes im Trockenapparat, läßt sich nach KIESSKALT[4] eine übersichtliche Systematik des Trocknens, entsprechend den drei thermodynamischen Hauptverfahren, wie Tab. 1 zeigt, aufstellen.

Die Gruppe I umfaßt alle Trockenverfahren, bei denen ein wärmeübertragendes Medium, meist Heißluft, die notwendige Wärme zur Verdampfung der Feuchtigkeit an das Gut heranführt und gleichzeitig den Wasserdampf aufnimmt. Alle diese Trockner arbeiten daher mit getrennten Lufterhitzern und seltener zusätzlich mit Strahlungsheizflächen.

Die Gruppen II und III umfassen alle Trockenverfahren, bei denen die Wärme sowohl durch direkten Kontakt (Kontakttrockner), als auch durch Strahlung auf das Feuchtgut übertragen wird. Zusätzliche Anwendung von Warmluft als Feuchtigkeitsträger ist meist vorteilhaft. Allerdings sind die notwendigen Luftmengen in diesem Fall wesentlich kleiner als bei der reinen Verdunstungstrocknung der Gruppe I, und sie erfüllen lediglich die Aufgabe, die Feuchtigkeit wegzutragen. Infolgedessen erfährt die strenge Systematik der Tab. 1 in den einzelnen drei Gruppen jeweils Überschneidungen, worauf im folgenden noch hingewiesen wird.

Die Verfahren und Apparatetypen der Kolonnen 1 bis 4 werden in erster Linie durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Trockengutes bestimmt. Temperatur und Sauerstoffempfindlichkeit bedingen meist eine möglichst rasche und schonende Trocknung, beispielsweise durch Zerstäubung oder im Vakuum. Die Gutform (stückig, Fasern, Kristalle, Staub) und die möglichen Veränderungen des Gutes während des Trokkenprozesses bedingen meist eine sehr sorgfältige Auswahl der Trockenapparatur. Krustende Güter müssen während des Trockenprozesses umgebrochen werden, während rieselnde Güter in Trommel- oder Rieseltrocknern zu verarbeiten sind. Stoffe, die sich in dem aufzutrocknenden Medium lösen, neigen meist zum Verbacken und Verkrusten. Vor allem treten hier bei hochmolekularen, kolloidalen Stoffen oft große Schwierigkeiten auf, da infolge der Oberflächenverkrustung der Feuchtigkeitsaustritt aus dem Gutsinnern behindert wird. Oft

[4] S. KIESSKALT, *Verfahrenstechnik*, Sonderdruck aus *Chemische Technologie*, Sammelwerk in 5 Bänden, Bd. 1, herausgegeben von KARL WINNACKER und ERNST WEINGÄRTNER, Carl Hauser Verlag, München 1950.

kann man solche Stoffe nur erfolgreich trocknen, wenn sie vorher durch wasserentziehende Lösungsmittel, in denen sich das Gut nicht löst, behandelt werden, und anschließend dann das Lösungsmittel durch Trocknung beseitigt wird. Im günstigsten Falle haftet die Feuchtigkeit nur an der Gutsoberfläche, meist jedoch sitzt sie in Poren und Kapillaren auch im Inneren des Gutes. Je nachdem, ob der Stoff dann während des Trocknens an der Oberfläche schrumpft, vergrößern sich die Austrittswiderstände für die Feuchtigkeit. Chemische und adsorptive Bindungen verlängern weiterhin meist gegen Ende den Trockenprozeß und erhöhen den Wärmebedarf. Zur Beseitigung chemisch gebundenen Wassers müssen jeweils bestimmte Temperaturen eingehalten werden. Meist muß Wasser und in seltenen Fällen Lösungsmittel weggetrocknet werden. Im letzteren Fall muß besondere Rücksicht auf Explosionsgefahr und Dichtigkeit des Trockners genommen werden. Bei der Verdunstungstrocknung dient bei wertvollen Stoffen, die nicht verunreinigt werden dürfen, überwiegend Luft als Wärmeträger. Feuer- oder Rauchgase werden meist nur bei billigen Massengütern verwendet. Schutzgase, wie Stickstoff oder Kohlendioxyd, werden seltener benutzt.

Als Wärmequellen dienen bei der Verdunstungstrocknung meist Dampf oder elektrisch beheizte Rippenrohrheizkörper, unter Umständen auch direkte Feuergase oder sonstige heiße Abgase. Bei der Verdampfungstrocknung werden die Apparatewände ebenfalls dampf-, warmwasser- oder elektrisch beheizt; während Rohr- oder Stromtrockner meist mit Rauch- oder Feuergasen beheizt werden.

Entscheidend bei der Auswahl der Trocknertype ist weiterhin die Menge des zu verarbeitenden Gutes und die Form desselben vor dem Trockenprozeß. Große Mengen bedingen kontinuierliche Trocknung. Flüssiges oder breiiges Gut bedingt bestimmte Trocknertypen, wie beispielsweise Zerstäubungs- oder Walzentrockner, seltener Schaufeltrockner. Eventuell kann breiiges Gut auch durch Vortrocknung auf Walzenrillentrocknern in eine standfeste Form gebracht werden. Im folgenden sollen nun entsprechend der Tab. 1 die wichtigsten Trockenapparate behandelt werden.

## I. Verdunstungstrockner[5]

### *1. Gut ruht*

Der diskontinuierlich betriebene Trockenschrank kann für alle formbeständigen Produkte verwendet werden, wenn es sich um kleinere Mengen handelt und sich durch einen kontinuierlichen Betrieb keine Vorteile wirtschaftlicher Art erzielen lassen. Chemikalien und Farben werden meist als Filterpreßkuchen getrocknet. Temperatur und Luftfeuchtigkeit können in diesen nach dem Umluftprinzip arbeitenden Apparaten beliebig eingestellt werden. Die Trockenzeiten bewegen sich bei einem Dampfverbrauch von 2,2–2,5 kg / kg verdampften Wassers je Charge bis zu einem Tag. Gleichmäßige Luftgeschwindigkeiten über den einzelnen Horden bedingen Verringerung der Trockenzeit[6] und somit Energieersparnis. Zur Verarbeitung größerer Gutmengen bei halbstetigem Betrieb dient der Kanaltrockner. Bei diesem werden die Hordenwagen langsam durch einen mit Heißluft beschickten Kanal gezogen, wobei durch mehrere über die Kanallänge verteilte Lüfter und Heizregister Temperatur und Luftgeschwindigkeit den Guteigenschaften angepaßt werden können. Beim stetig arbeitenden Bandtrockner wird ein ähnliches Belüftungssystem verwendet. Das meist stückige oder faserige Gut wird zur Bewältigung großer Mengen meist kopfseitig mittels Zuteilvorrichtungen, gegebenenfalls unter Vorschaltung einer Rillenwalze für die Verarbeitung von Filterpreßkuchen, aufgegeben und auf Sieb- oder Plattenbändern durch den Trockenschacht geführt.

Bei Verwendung von Mehrbandtrocknern wird durch die übereinanderliegenden Bänder beim Herabstürzen des Gutes auf das nächste Band eine gewisse Umlagerung und damit Trockenzeitverkürzung bzw. schonendere Trocknung erzielt. Falls die Gutform es erlaubt, ist ein Durchströmen der Auflagefläche und des Gutes durch Trockenluft für die Beschleunigung der Trocknung günstig. Spiralband- oder Turbinenbandtrockner dienen zur Trocknung kristalliner und band- oder strangartiger Güter. Das Gut wird bei diesem Trockner auf mit endlosem Band umlaufenden Horden oder Tragvorrichtungen in Wendelanordnung durch den Trockner geführt und bleibt hierbei völlig in Ruhe. Der Materialeinlauf befindet sich oben und das Gut wird wendelartig nach unten geführt, wobei die Luftzirkulation durch axial in der Mitte angeordnete Turbinenlüfter und die Aufheizung der Luft durch am Umfang eingebaute Heizregister erfolgt. Die Trockenluft strömt axial meist in drei Stufen abwechselnd von innen nach außen über das Trockengut. Der Spiralbandtrockner zeichnet sich vor allem durch seinen geringen Raumbedarf bei hoher Trockenleistung aus.

### *2. Gut wird fortlaufend durch Rührwerkzeuge umgebrochen*

Eine gleichmäßigere und damit schonendere Trocknung erzielt man durch dauernde Umlagerung des Gutes während dem Trockenprozeß. Ringetagen- oder Turbinenringscheibentrockner ähneln im Aufbau dem Spiralbandtrockner und sind zur Trocknung nichtklebender, pulverförmiger und kristalliner Produkte geeignet. Die Gutaufgabe geschieht hier auch von oben, und durch Rührwerkzeuge wird eine dauernde Umlagerung und langsame Förderung des Gutes durch Schlitze in den

[5] S. J. Friedmann, Ind. Eng. Chem. Ind. Ed. *38*, 22/23 und 35/36 (1949), und *39*, 20/21 und 38/39 (1947); P. Görling, *Fortschritte im Trocknerbau*, Verfahrenstechnik *1940*, 127, und E. Berl, *Chemische Ingenieur-Technik*, Bd. II, Verlag Springer, Berlin 1935.

[6] D. Bachmann, *Aerodynamische Maßnahmen an Umlufttrockenschränken und deren Einfluß auf die Strömungsverhältnisse und den Trockenprozeß*, Z. Ver. dtsch. Ing. *79*, 1034 (1935).

einzelnen Etagen nach unten bewirkt. Die Trockenluft überströmt radial in wechselnder Richtung das Gut. Bei den einzelnen Bauweisen variiert die Anordnung der Lüfter. In Verbindung mit pneumatischen Förderanlagen und Absackvorrichtungen dienen diese Trockner zur Bewältigung von Massengütern.

### *3. Schwerkraftumwälzung*

Zur Trocknung nichtklebender, stückiger, pulverförmiger oder kristalliner Massengüter bei hohen Temperaturen, meist mittels Feuergasen erzeugt, dienen die Trommeltrockner. Meist werden Gut und Wärmeträger im Gleichstrom geführt, so daß mit Temperaturen bis zu 1000 °C am Guteinlauf gearbeitet werden kann. Infolge der raschen Wasserverdampfung (Kühlgrenztemperatur) nimmt das Gut keine hohe Temperatur an, und der Wärmeträger kühlt sich im gleichen Maße ab, wie dem Gut Wasser entzogen wird, so daß die Eigentemperatur des Wärmeträgers rasch abnimmt. Durch Rieseleinbauten[7] in der Trocknertrommel wird die dem Wärmeträger ausgesetzte Gutoberfläche vergrößert.

Rieseltrockner bestehen aus mehreren übereinander gesetzten Elementen, über die das Gut unter der Wirkung seines Eigengewichtes abwärts rieselt. Die Feuchtgutaufgabe geschieht oben. Die durch Lufterhitzer erwärmte Luft durchströmt das Gut in jedem Element im Querstrom. Mittels Klappen kann die Rieselgeschwindigkeit des Gutes einreguliert werden. Diese Trockner eignen sich nur zur Abtrocknung von Restfeuchtmengen und sind nur für sehr gut rieselnde Güter geeignet.

### *4. Luftförderung*

Die schonendste und schnellste Trocknung erreicht man mit Zerstäubungs- oder Stromtrocknern. Bei den Zerstäubungstrocknern[8] wird durch Zerteilung des Feuchtgutes mittels schnell rotierender Scheibe oder Spezialpreßluftdüse eine große spezifische Oberfläche des Feuchtgutes geschaffen, wodurch eine sehr rasche Auftrocknung der 0,1–0,3 mm großen Tropfen erfolgt. Infolgedessen kann in diesem Trockner nur flüssiges oder breiiges, noch pumpbares Feuchtgut, verarbeitet werden. Neben kurzen Verweilzeiten ist eine schwach spiralige Führung des Trockenmediums im Gleich- oder Kreuzstrom mit dem versprühten Feuchtgut notwendig, wobei die Abmessung des Zerstäubungsturms, Luftgeschwindigkeit und Menge des Feuchtgutes so aufeinander abgestimmt sein müssen, daß die Wände des Turms nicht von nassem Feuchtgut getroffen werden. Die empfindlichsten Güter können meist noch bei 140–180 °C Eingangstemperatur der Trockenluft verarbeitet werden. Der Dampfverbrauch schwankt zwischen 3,5–4 kg Dampf / kg verdampften Wassers.

Zur Schnelltrocknung stückiger, kristalliner oder pulverförmiger nicht klebender Güter eignet sich der Stromtrockner oder Schnellumlauftrockner. Bei dieser Trocknerbauart wird das Feuchtgut ähnlich wie in einer pneumatischen Förderanlage in einen Heißluft- oder Feuergasstrom eingetragen und über ein vertikales Rohr von 10–30 m Länge in einem Zyklon, gegebenenfalls unter Zwischenschaltung einer Mühle, wieder abgeschieden. Heißluft und Gut strömen in gleicher Richtung. Infolge der hohen Trockenlufttemperatur am Materialeinlauf und der großen Relativgeschwindigkeit zwischen Trokkenmedium und Gut erfolgt die Trocknung in wenigen Sekunden, ähnlich wie beim Zerstäubungstrockner. Die Anwendung hoher Trockenluftanfangstemperaturen bedingt auch hier Gleichstromtrocknung. Der Dampfverbrauch beträgt 3,5–4 kg Dampf / kg Wasser.

## II. Trocknen durch Ausdampfen unter Normaldruck; Kontakttrockner

### *1. Gut ruht*

Da beim Verdampfungstrockenprozeß unter Normaldruck das Trockengut meist höhere Temperaturen annimmt, lassen sich auf diese Weise nur weniger empfindliche Güter trocknen. Außerdem ist es zur Schonung des Gutes bei diesem Verfahren notwendig, in dünner Schicht zu arbeiten, um den Trockenvorgang in kurzer Zeit zu beenden. Der Ein- oder Zweiwalzentrockner ist zur stetigen Trocknung für flüssiges oder pastenförmiges Feuchtgut geeignet und erfüllt die vorgenannten Bedingungen. Auf die mit Dampf von 1–10 atü beheizte Trockentrommel wird das zu trocknende Gut entweder mittels Auftragwalzen, denen Andruckwalzen nachgeschaltet sind, durch Sprüh- und Aufspritzvorrichtungen oder mittels Sumpf in dünner Schicht aufgetragen und durch Messer wieder von den Walzen abgeschabt.

Beim Zweiwalzentrockner wird meist über einen «Sumpf» im Zwickel zwischen den beiden Walzen aufgegeben. Mit diesen Trocknern lassen sich Wasserverdampfungen von 10–50 kg/m² · h bei Trockenzeiten von 10–60 Sekunden und Dampfverbräuchen bis 1,7 kg Dampf / kg Wasser erzielen. Die Anpassung des Dampfdruckes an die vom Gut im trockenen Zustand gerade noch vertragene Temperatur ist notwendig. Für eine gleichmäßige Belegung der Trocknerwalze sind sowohl das Material, dessen Oberflächenbeschaffenheit, als auch die Oberflächentemperatur von Bedeutung. Bei polierten Flächen aus Edelstahl und großen Temperaturdifferenzen zwischen Walzenoberfläche und Siedepunkt der Flüssigkeit bilden sich leicht Dampffilme, ähnlich dem LEIDENFROSTschen Phänomen, aus[9] und behindern den Trockenvorgang. Die ungleichmäßige Belegung der

[7] H. PIEPENSTOCK, *Untersuchungen an Einbausystemen von direkt beheizten Feuergas-Gleichstromtrommeltrocknern*, Diss. Hannover 1933.

[8] C. EDELING, *Untersuchungen zur Zerstäubungstrocknung*, Beih. Chem.-Ing.-Techn. 57 (1949), Diss. Karlsruhe 1943; D. A. SMITH, Chem. Eng. Progr. *45*, 701-7 (1949), und E. KIRSCHBAUM, *Grundsätzliches und Neues über die Zerstäubungstrocknung*, Chem.-Ing.-Techn. *24*, 3 (1952).

[9] G. SCHMID und H. SPEIDEL, *Die Leidenfrostsche Dampfschutzschicht im Vakuumverdampfer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. *43*, 187 (1937).

Walzenfläche mit Feuchtgut infolge Abweichungen von der Zylinderform, Rillen usw. auf der Walzenoberfläche muß durch Abschleifen der Walzen beseitigt werden, da trockene Gutsreste, die von den Schabern nicht abgenommen werden, verderben. Das Abschleifen der Walzen geschieht meist in warmem Zustand durch am Trocknergestell angebrachte Vorrichtungen. Besondere Aufmerksamkeit ist der guten Brüdenabsaugung zu schenken, um ein Wiederfeuchtwerden des Trockengutes zu verhindern. Gegebenenfalls wird zur Beseitigung der Brüden zusätzlich Warmluft verwendet, sodaß dann der Trockner sowohl nach dem Verdampfungs- als auch dem Verdunstungsprinzip arbeitet. In allen Fällen wird jedoch die Wärme im wesentlichen von der Heizfläche an das Gut und dessen Feuchtigkeit und dann zum größten Teil mit dem Dampf an die Luft übergehen.

Aus diesen Gesichtspunkten heraus ergibt sich zwecks Vermeidung von Kondensation für jeden beliebigen Fall die anzustrebende Vorwärmetemperatur der Luft. Der Zustand der Abluft ist dann für die richtige wärmetechnische Führung des Trocknungsprozesses maßgebend.

### *2. Gut wird fortlaufend umgebrochen*

In den liegenden zylindrischen Schaufeltrocknern oder Schneckentrocknern wird das pulver- oder pastenförmige Feuchtgut durch kräftige Rührwerkzeuge, die langsam umlaufen, fortlaufend umgebrochen und an der beheizten Zylinderwandung vorbeigeführt. Die Rührwerkzeuge sind oft ebenfalls beheizt, um bei größeren Apparaten eine möglichst große Heizfläche unterzubringen. Diese Bauart ist besonders für backendes Gut geeignet, da infolge des Durcharbeitens immer wieder neue Oberflächen zum Austritt der Feuchtigkeit aus dem Gutsinnern geschaffen werden. Zum Abtrocknen von Lösungsmitteln, die später wiedergewonnen werden müssen, eignet sich diese Bauart infolge ihrer absoluten Dichtigkeit ebenfalls. Die Apparate werden sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich betrieben, wobei für größere Leistungen meist mehrere Apparate übereinander angeordnet werden und das Gut die einzelnen Trockner von oben nach unten durchläuft. Infolge des meist großen Staubanfalles müssen die Brüden über beheizte Staubabscheider abgezogen werden. Sorgfältige Isolation, besonders der nicht beheizten Stirnwände, ist notwendig, um Kondensation von Brüden und Schilbenbildung des Trockengutes zu verhindern. Die Anwendung geringer Luftmengen zur Abführung der Brüden ist auch häufig üblich.

Die Tellertrockner stellen eine weitere Art der Kontakttrockner dar, d. h. Trockner, bei denen die zur Trocknung erforderliche Wärme durch Berührung von heißen Flächen unmittelbar an das Gut übergeht. Die wesentlichen Bauteile dieser Trocknerart sind in gleichen Abständen übereinander fest angeordnete kreisförmige Hohlscheiben, die beheizt werden und so die Heizfläche für das auf ihnen liegende Gut bilden. Über jedem Teller befindet sich ein Rührwerk, das das Gut laufend umbricht und durch Öffnungen in den einzelnen Etagen langsam von oben nach unten befördert. Die Rührschaufeln und Durchfallöffnungen sind so angeordnet, daß das Gut auf den einzelnen Etagen abwechselnd von außen nach innen und umgekehrt gefördert wird. Verschieden starke Beheizung der einzelnen Etagen gestattet die Anpassung an die jeweilige Gutsfeuchtigkeit. Die Abführung der Brüden erfolgt auch hier mittels im Gegenstrom zum Gut geführter geringer Warmluftmengen.

### *3. Schwerkraftumwälzung*

Während die vorstehend beschriebenen Trocknerbauarten nur mit verhältnismäßig kleinen Heizflächen ausgerüstet werden können, ist beim Röhrentrockner die Unterbringung großer Heizflächen im Innern der sich drehenden Trockentrommel möglich. Der Trockner ähnelt sehr stark dem unter I 3 beschriebenen Trommeltrockner. Er ist im Gegensatz zum Schaufeltrockner nur für leicht rieselnde, nicht verbackende und klebende, faustgroße bis pulverförmige Güter geeignet.

Meist mit Dampf beheizt, eignet sich der Trockner sowohl für reine Verdampfungstrocknung als auch für den Zusatz von Warmluft im Gegenstrom zum Gut zwecks Abführung der Brüden. Das Feuchtgut wird durch die außenbeheizten Röhren geführt und mittels einer Eintragvorrichtung am höher liegenden Teil des Trockners fortlaufend in diese eingefüllt. Es rieselt infolge der Drehbewegung des Trockners schraubenförmig an den außen beheizten Rohrwandungen entlang bis zu der tiefer liegenden Ausfallseite der Trommel, wo es aus den Röhren ausfällt und durch eine anschließende Fördereinrichtung fortgeschafft wird. Eine Abart dieses Trockners stellt die außenbeheizte Rohrmühle dar, in der das Gut während des Trockenprozesses durch Metallkugeln oder Stäbe zerkleinert wird.

## III. Trocknen durch Ausdampfen unter Vakuum[10] (Kontakttrockner)

### *1. Gut ruht*

Fast alle unter II beschriebenen Trockenapparate lassen sich bei entsprechender vakuumfester Gestaltung auch unter vermindertem Druck betreiben. Infolge der dann herabgesetzten Siedetemperatur der aufzutrocknenden Flüssigkeit können auf diese Weise auch temperaturempfindliche Güter, bei Anfall kleinerer Mengen, insbesondere Filterpreßkuchen, im Vakuumtrockenschrank, bei größeren Mengen auf Walzentrocknern, getrocknet werden. Die vakuumfeste Ausführung erfordert meist schwere Apparaturen. Das Ein- und Ausschleusen des Feucht- bzw. Trockengutes kann über vakuumfeste Wechselgefäße oder automatisch arbeitende Schleusen erfolgen. Auch bei der Vakuumtrocknung muß für eine gute Abführung der Brüden gesorgt werden. Dies geschieht

[10] E. L. Holland-Merten, *Die Vakuumtechnik*, 2. Auflage, Verlag Wilh. Knapp, Halle/Saale (1950).

meist durch laufendes Einlassen kleiner Mengen «Schiebeluft» in den Trockner. Durch die Schiebeluft wird die relative Feuchtigkeit der Brüden herab gesetzt. Für eine gute Isolation, gegebenenfalls Heizung der Staubfänge oder Filter, muß gesorgt werden, um Kondensation in diesen Apparaten zu vermeiden.

*2. Gut wird fortlaufend durch Rührwerkzeuge umgebrochen*

Der Schaufel-, Mulden- oder Schneckentrockner kann gleichfalls unter Vakuum betrieben werden. Neben der Kondensationseinrichtung für die Brüden, der Luftpumpe zur Aufrechterhaltung des Vakuums, sind auch hier gut isolierte oder beheizte Staubfänger – meist Filterschläuche – notwendig. Empfindliche, backende Güter lassen sich auf diese Weise trocknen. Die Wiedergewinnung von Lösungsmitteln ist auch in diesem Fall bei der Verwendung einer Wasserringluftpumpe gegeben.

Zum Schluß seien noch einige Sonderverfahren erwähnt, die sich vor allem in Amerika in den letzten Jahren eingeführt haben. Hierzu gehören die Trockner, die auf der Wärmeübertragung durch Strahlung beruhen. Vor allem die langwellige Ultrarotstrahlung[11], entweder auf elektrischem Wege oder mittels gasbeheizter Elemente erzeugt, dient hierfür als Wärmequelle.

Diese Trockner werden als Band- oder Schneckentrockner gebaut und können in der chemischen Industrie, vor allem zum Beseitigen von Restfeuchtigkeit bei pulverförmigen Stoffen und dergleichen, vielseitige Anwendung finden. Die Absorptionseigenschaften des Gutes für die Strahlung spielen bei diesem Verfahren eine bedeutende Rolle.

Die Trocknung mittels Hochfrequenz, die auf der Erwärmung des Gutes infolge dielektrischer Verluste in diesem beruht, hat gleichfalls in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht. Auch diese Trocknung kann erfolgreich zur Beseitigung von Restfeuchtigkeit angewandt werden. Infolge der verhältnismäßig hohen Kosten kommt diese Trocknungsart nur für wertvolle Güter und kleinere Mengen in Frage. Bei der Hochfrequenztrocknung spielen die physikalischen Eigenschaften des Gutes, dessen Dielektrizitätskonstante, Verlustwinkel usw.[12] eine besondere Rolle und müssen von Fall zu Fall eingehend geprüft werden. Stückige, pulverige oder faserige Güter können auf Apparaten, die den Bandtrocknern ähneln, getrocknet werden.

Als Sonderverfahren hat sich in den USA noch die Gefriertrocknung, bei der der Trockenvorgang durch Sublimation des Wassers erfolgt, eingeführt. Dieses Verfahren wird vor allem für sehr hitzeempfindliche Substanzen angewandt, bei denen meist Wasser nach dem Einfrieren unter hohem Vakuum entzogen wird. Mehrere Veröffentlichungen behandeln dieses Verfahren zur Trocknung von Blutplasma[13], Penicillin[14] und Streptomycin[15]. Ein kombiniertes Verfahren von Sublimation und dielektrischer Trocknung beschreiben G. H. Brown, R. A. Bierwirth und C. N. Hoyler[16].

Neuerdings gewinnt auch das stetige Trocknen von Filterkuchen mit vorgewärmter Luft, die nicht wie sonst üblich an der Oberfläche des Feuchtgutes vorbeiströmt, sondern durch dasselbe hindurchgesaugt wird. für bestimmte Produkte an Bedeutung. Bei diesem Verfahren kann die mechanische Vorentwässerung und die thermische Restentfeuchtung in apparativ einfacher Weise vereint werden. Modellversuche von J. Allerton, L. E. Brownell und D. L. Katz[17] konnten die theoretischen Zusammenhänge weitgehend klären.

Trockenapparate, die nach dem Prinzip des Wirbelschichtverfahrens[18] arbeiten, gewinnen für die Trocknung[19] von feinkörnigen Feststoffen ebenfalls laufend an Interesse.

[11] S. J. Friedmann, o.a., Nr. 5; J. D. Hall, *Industrial Applications of Infrared*, McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York 1947.

[12] C. A. Mann, N. H. Ceaglske und A. C. Olson, Ind. Eng. Chem. *41*, 1686–94 (1949), und L. Grimstead, J. Brit. Inst. Radio Engos *5*, 128–51 (1945).

[13] G. A. Belsky, Refrigerat Eng. *49*, 282–4 und 322–4 (1945); E. W. Flosdorf, L. W. Hull und S. Mudd, J. Immunology *50*, 21–54 (1945); D. B. Kendrick, Refrigerat Eng. *47*, 33–9 (1944); H. W. Stenerson, Ind. Eng. Chem. News Ed. *23*, 714–7 (1945).

[14] Sci. Amer. *170*, 9 (1944); D. H. Campbell und D. Pressman, Science (New York) *99*, 285/6 (1944); E. W. Flosdorf, Brit. Med. J. *1945*, 216–8; J. I. N. Greaves, Nature (London) *153*, 485–7, (1944); J. A. Reavell, Indian Eastern Chemist *20*, 54 (1944).

[15] G. H. Brown, R. A. Bierwirth und C. N. Hoyler, Proc. Inst. Radio Eng. *34*, 58–65 (1946).

[16] R. W. Porter, Chem. Ind. *53*, 98 (1946).

[17] J. Allerton, L. E. Brownell und D. L. Katz, Chem. Eng. Progr. *45*, 619–35 (1949).

[18] Chem.-Ing.-Techn. *24*, 57ff. (1952).

[19] Wirbelschichttrockner, USA Pat. Nr. 2513369 vom 2.7.1946/4.7.1950, und Roto-Louvre-Trockner, Bauart Dunforth & Ellioth Ltd., London.

# Zeitsparende Dokumentation

Von Dr. Fritz Kutter

Es liegt im Wesen der Chemie mit ihren unzähligen Verbindungen, daß sich der forschende Chemiker fortwährend mit der Literatur beschäftigen muß. Die Zahl der Fachschriften nimmt immer mehr zu, so daß die papierene Sintflut, von welcher C. Oppenheimer bereits vor 25 Jahren (Chem.-Ztg. *51*, 229. 1927) schrieb, ansteigt. Damit sich der Chemiker in dem ungeheuren Dokumentationsmaterial zurechtfindet, sind Systeme notwendig (Beilstein, Richter, Landolt-Börnstein, Chemisches Zentralblatt usw.), deren Beherrschung zum Auffinden gesuchter, unbekannter, charakteristischer Werte Voraussetzung ist. Die Formelsprache ist zwar

| 1 Wirtschaft | | 5 Forschung | | 7 Maschinentechnik | | 9 Bauwesen | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gesamtwirtschaft | 11 Staat und öffentliche Dienste<br>13 Banken, Handel, Verkehr<br>15 Produktion | Grundlagenforschung | 51 Physik<br>53 Chemie<br>55 Biologie | Kraft und Wärme | 71 Elektrotechnik<br>73 Wärmetechnik<br>75 Mechanische Antriebs- und Arbeitsmaschinen | Bautechnik | 91 Tiefbau<br>93 Hochbau<br>95 Ausbauarbeiten |
| Einzelwirtschaft | 17 Unternehmung<br>19 Persönlichkeit | Wissensgebiete | 57 Naturwissenschaft<br>59 Angewandte Forschung | Maschinen | 77 Fabrikations- und Hilfsmaschinen<br>79 Transportmittel und Förderanlagen | Bauten | 97 Wohn- und Geschäftshäuser<br>99 Spezialbauten |

universell, aber sie beschränkt sich auf die bekannten Verbindungen. Aus diesem Grunde ist es sicherlich zweckmäßig, das Literaturproblem wieder einmal zur Diskussion zu stellen.

Sinn und Zweck der Dokumentation ist nicht nur das Sammeln von Publikationen, sondern das rasche Finden bestimmter Veröffentlichungen in irgendeinem Zeitpunkt. Diese Forderung kann nur erfüllt werden, wenn Publikationen sachgemäß klassiert oder, mit andern Worten, nach bestimmten Merkmalen geordnet werden. In der Bibliothekswissenschaft benützt man zu diesem Zweck das Dezimalprinzip[1], das bereits auch beim Aufstellen von Kontenplänen in der Buchhaltung Eingang gefunden hat und demzufolge als bekannt vorausgesetzt werden darf. Das 1873 von M. DEWEY geschaffene Dezimalklassifikationssystem für die gesamte Literatur wurde fortgesetzt ausgebaut, so daß beispielsweise heute eine Arbeit über Kriechversuche und ihre Verwertung bei der Konstruktion von Gasturbinen unter der Ziffer 620.172.251.2 : 621.438 registriert wird. Die Anwendung von zehn- und mehrstelligen Zahlen zur Klassifizierung kann aber sicherlich nicht als Hilfsmittel zur Erleichterung der Dokumentation angesprochen werden.

Aus diesem Grunde habe ich die koordinierte Klassifikation[2] geschaffen, welche das Dezimalprinzip zur Klassifikation beibehält, sich aber auf vierstellige Zahlen beschränkt. Eine Klassifikation ist dann Hilfsmittel, wenn sie zufolge ihrer sozusagen selbstverständlichen Ordnung leicht im Gedächtnis behalten wird und niemals erstarrt. Auch wird eine Klassifikation auf den Standort desjenigen Rücksicht nehmen müssen, der sie gebraucht. Der Chemiker, welcher in der Industrie zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln arbeitet, wird seine Literatur anders gruppieren wollen als derjenige, der in der Kunststoffindustrie tätig ist. Aus diesem Grunde wurden beim koordinierten Klassifikationsprinzip die Besonderheiten der ungeraden und geraden Ziffern sowie der Ziffer 0 als Charakteristika gewählt und eine Hauptklassifikation des gesamten Wissens mit nur ungeraden Ziffern in den ersten beiden Dezimalstellen geschaffen, während die geraden Ziffern für eine individuelle Klassifikation zur Verfügung stehen. Unter der Ziffer 0 als «Drehscheibe der Klassifikation» werden die Gruppen zusammengefaßt, die für die folgenden neun Gruppen Gültigkeit haben oder sonst allgemeiner Natur sind.

Für die allgemeine Klassifikation stehen somit entsprechend den fünf ungeraden Ziffern fünf Hauptgruppen zur Verfügung sowie die Gruppe 0. Bei diesen Hauptgruppen wurde die Ziffer 3 für die Waren reserviert und, wie bereits erwähnt, die Ziffer 0 für das allgemeine Wissen, umfassend 01 Sprache, Schrift, Dokumentation, 03 Philosophie, Religion, 05 Gesellschaft, Staat, Politik, 07 Geographie, Volkskunde, 09 Literatur, Kunst, Musik. Die obige Übersicht gibt die Unterteilung der übrigen vier Hauptklassen.

Jedes durch eine zweistellige Ziffer charakterisierte Wissensgebiet oder jede Warengruppe kann in 100 weitere Untergruppen unterteilt werden. In der nachfolgenden Tabelle ist eine erste weitere Unterteilung (3. Dezimalstelle, bei welcher zwischen geraden und ungeraden Ziffern kein Unterschied mehr gemacht wird) aufgeführt.

57 Naturwissenschaften
57 1 Astronomie
57 2 Meteorologie
57 3 Geophysik, Geologie
57 4 Mineralogie, Petrographie
57 5 Viren, Bakteriologie, Mykologie
57 6 Botanik (Pflanzen)
57 7 Zoologie (Tiere)
57 8 Anthropologie (Mensch)
57 9 Existenz des Kosmos, Paläontologie
59 Angewandte Forschung
59 1 Angewandte Mathematik und Physik
59 2 Werk- und Betriebsstofforschung
59 3 Chemische Technologie (anorganisch)
59 4 Chemische Technologie (organisch)
59 5 Angewandte Biologie
59 6 Pflanzenbau
59 7 Tierzucht
59 8 Hygiene, Medizin

Bei den Naturwissenschaften wird die Reihenfolge der Disziplinen leicht im Gedächtnis behalten, da diese mit

[1] CH. SCHWEIZER, Chimia *2*, 10 (1948).

[2] F. KUTTER, *Koordinierte Klassifikation für die private und industrielle Dokumentation*. 437 Seiten. Verlag E. Oesch, Thalwil. Geb. Fr. 28.50.

der Astronomie beginnt, dann die Umhüllung der Erde, die Erde und den Gesteinsaufbau als Disziplinen wählt und hernach diejenigen der Lebewesen folgen läßt. Bei der angewandten Forschung ist mit den Gruppen 59 1, 59 3 und 59 5 eine Parallele zur Grundlagenforschung Physik, Chemie und Biologie geschaffen, während 59 6 bis 598 die Anwendung der Wissenschaften 576 bis 578 zum Gegenstand haben. Unter der Ziffer 50 sind Forschungsgrundlagen, wie Sinneswahrnehmung, Erkenntnislehre, Logik, Mathematik, Maßsysteme usw., eingereiht. – Diese kurz skizzierte Hauptklassifikation erlaubt, die gesamte Literatur systematisch zu ordnen.

Dem Chemiker stehen zur Klassifikation der chemischen Literatur 100 Gruppen zur Verfügung, die, falls sie ihm nicht ausreichen, auf 1000 oder sogar 2000 Gruppen erweitert werden können, indem beispielsweise die Ziffer 2 für die allgemeine und anorganische Chemie und die Ziffer 4 für die organische Chemie reserviert werden. Ob eine solch weitgehende Gliederung zweckmäßig und gedächtnisentlastend wirkt, soll hier nicht entschieden werden. Es geht mir vielmehr darum, an einem Beispiel zu zeigen, wie die Koordinierung angewandt werden kann.

Unter 535 Chemie von Naturstoffgruppen finden wir unter der Ziffer 5359 Fermente, Vitamine, Hormone. Wer sich speziell mit diesen Biokatalysatoren befaßt, für den ist eine weitere Unterteilung zweckmäßig. Er kann sich diese in der Weise gestalten, indem er die Ziffer 5359 durch die Ziffer 54 ersetzt. Die weitere Unterteilung könnte dann beispielsweise folgendermaßen lauten:

54 Fermente, Vitamine, Hormone
54 0 Allgemeine Gesichtspunkte über Fermente, Vitamine, Hormone
54 01 Nomenklatur
54 02 Vorkommen
54 03- Untersuchungsmethoden
54 04* Spezielle Verfahren (Chromatographie)
54 05 Reaktionskinetik
54 06 Die Reaktionskinetik beeinflussende Faktoren
54 07 Biologische Wirkung
54 08 Biologische Wertbestimmung
54 09 Präparative Darstellung

Die Zeichen - und * bei den Ziffern 5403 und 5404 sollen ein Hinweis darauf sein, daß die Gruppe 5404 eigentlich eine Untergruppe von 5403 ist.

Die gleiche Klassifikation in der vierten Dezimalstelle würde nun für

54 3 Enzyme
54 5 Vitamine
54 7 Hormone

sinngemäß wiederholt, so daß mit den durch die vierte Dezimalstelle charakterisierten neun Gesichtspunkten total 36 Klassen festgelegt sind.

Die übrigen Ziffern könnten für die Literatur der folgenden Gebiete reserviert werden:

54 1 Makromolekulare Chemie
54 11 bis 54 14 Kolloidchemische Gesichtspunkte
54 15 Lyophobe Dispersoidkolloide
54 16 Lyophile Micellkolloide
54 17 „ Molekülkolloide
54 18 Assoziationsmakromoleküle

Weiter wäre für Enzyme, Vitamine und Hormone je eine Klassifikationsziffer für die entsprechenden Gruppen zu reservieren, wie beispielsweise

54 4 Enzyme
54 41- Hydrolasen
54 42* Esterasen
54 43* Carbohydrasen
54 44* Amidasen
54 45* Proteasen
54 47- Redoxasen

549 könnte für die Bedeutung der Enzyme, Vitamine und Hormone bei Bakterien, Pflanzen, Tieren und Menschen reserviert werden.

Mit diesem Beispiel wollte ich zeigen, daß die koordinierte Klassifikation die Literaturordnung nach individuellen Gesichtspunkten ermöglicht, ohne in ihrem prinzipiellen Aufbau gestört zu werden. Der Technologe wird außerdem für sein Gebiet eine einstellige gerade Ziffer wählen und diese entsprechend der Betriebsorganisation unterteilen. Auf diese Weise wird seine Literaturordnung zugleich Spiegelbild der Betriebsorganisation.

Die koordinierte Klassifikation ist für jeden Studierenden geschaffen, der eigentlich bereits zu Studienzeiten beginnen sollte, sich eine Literaturkartei anzulegen und Zeitungsausschnitte aus allen Wissensgebieten in einzelnen Mappen abzulegen. In der Praxis wird er seine Dokumentation ausbauen können, und sie wird ihm ein unentbehrliches Hilfsmittel in seiner Tätigkeit sein. Mit der Schaffung von Bibliotheken und zentralen Dokumentationsstellen ist das Problem eines zweckmäßigen Literaturnachweises nicht gelöst, weil in der Praxis die Zeit, welche für die Beantwortung einer Frage verstreicht, sehr oft von ausschlaggebender Bedeutung ist. Deshalb sollte jeder Forscher oder Wirtschafter seine eigene Dokumentationsstelle ausbauen, wozu ihm die koordinierte Klassifikation das Gerüst vermittelt.

## Chronique Chronik Cronaca

*Ehrungen*

In ihrer Sitzung vom 11. und 12. Juli hat die Verwaltungskommission der MARCEL-BENOIST-Stiftung für die Förderung der wissenschaftlichen Forschung den Preis für das Jahr 1951 Prof. Dr. med. A. FONIO, Sils, zugesprochen. Die Auszeichnung erfolgte in Anerkennung und als Ehrung für die von Prof. FONIO im Jahre 1951 vollendeten und publizierten Monographien über: 1. die dritte Phase der Blutgerinnung, 2. die erblichen und sporadischen Bluterstämme in der Schweiz und 3. den genuinen Basedow und die Hyperthyreosen.

Prof. Dr. P. KARRER, Zürich, ist zum assoziierten Mitglied der Akademie der Wissenschaften, Paris, ernannt worden. Er

ist damit Nachfolger des verstorbenen Sir CHARLES SHERRINGTON.

Prof. Dr. R. WIZINGER, Basel, wurde zum Honorarprofessor der Universität Bonn ernannt.

Prof. Dr. E. ROTHLIN, Basel, ist in Anerkennung seiner Herzbehandlungsforschungen zum Honorarprofessor der Universität Guatemala und zum Mitglied der Herzspezialisten-Gesellschaft «Sociedad Mexicana de Cardiologia» ernannt worden.

*Zweite Tagung der Nobelpreisträger*

Die zweite Tagung, die den Preisträgern der Chemie gewidmet war, und vom 23. bis 27. Juni, wiederum in Lindau am Bodensee, durchgeführt wurde, stand unter dem Motto LOUIS PASTEURS: «C'est l'ignorance qui sépare les hommes et la science qui les rapproche», von dessen Richtigkeit ALFRED NOBEL überzeugt war. Diese Tagung sollte, wie die Tagung der Mediziner 1951, dem Gedankenaustausch und der Anknüpfung neuer Beziehungen zwischen den Fachgelehrten des In- und Auslandes dienen und einem großen interessierten Auditorium die Möglichkeit geben, moderne Forschungsergebnisse aus berufenstem Munde zu hören. Trotz der Wirrnisse unserer Zeit und trotz allem, was heute dagegen spricht, wollen die Veranstalter dem Idealismus und dem humanitären Fortschrittsglauben ALFRED NOBELS vertrauen, denen er mit folgenden Sätzen Ausdruck gab: «Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten – ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht individuellen Reichtum – und mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.»

In seiner Begrüßungsansprache bezeichnete Graf LENNART BERNADOTTE, der Ehrenprotektor der Tagungen, die Nobelpreisträger als Weltbürger im wahrsten Sinne des Wortes, auf die die Welt einen Anspruch habe, und die auch das Weltgewissen vertreten sollten. Die Wissenschaft trage gerade heute der Menschheit gegenüber eine große Verantwortung.

Es wurden folgende Vorträge gehalten:

Prof. Dr. O. HAHN, Göttingen, Präsident der MAX-PLANCK-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Nobelpreis 1944: «Radiochemie und Spaltung des Urans».

Prof. Dr. FR. SODDY, Professor der Chemie an der Universität Oxford, Nobelpreis 1921: «Isotope».

Madame IRÈNE JOLIOT-CURIE, Radium-Institut Paris, Nobelpreis 1935: «Kernphysik».

Prof. Dr. H. VON EULER-CHELPIN, Vitamin-Institut Stockholm, Nobelpreis 1929: «Erreger des Wachstums und ihre Antagonisten».

Prof. Dr. G. VON HEVESY, Institut für Organisch-Chemische Forschung, Universität Stockholm, Nobelpreis 1943: «Die Anwendung von radioaktiven Indikatoren zur Erforschung der Vorgänge im Tierkörper».

Prof. Dr. A. I. VIRTANEN, Biochemisches Institut, Laboratorium der Stiftung für Chemische Forschung, Helsinki, Nobelpreis 1945: «Atmosphärischer Stickstoff als Aufrechterhalter des Lebens auf der Erde».

Prof. Dr. R. KUHN, Direktor des Instituts für Chemie des MAX-PLANCK-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg, Nobelpreis 1938: «Vitamine der Milch».

Prof. Dr. phil. et med. h. c. A. BUTENANDT, Direktor des Physiologisch-Chemischen Instituts der Universität Tübingen, Nobelpreis 1939: «Untersuchungen über Insektenhormone».

Prof. Dr. med. G. DOMAGK (früher Professor der allgemeinen Pathologie an der Universität Münster), Wuppertal-Elberfeld, Nobelpreis 1939: «Die Weiterentwicklung der Chemotherapie der Tuberkulose».

Prof. Dr. med. h. c. K. ALDER, Chemisches Institut der Universität Köln, Nobelpreis 1950: «Fortschritte in der Synthese von Kohlenstoffverbindungen».

Auf einzelne dieser Vorträge kommen wir ausführlich zurück.

H. Mohler

*ACHEMA X*

Die «Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen», besser bekannt unter ihrer Abkürzung DECHEMA, veranstaltete die ACHEMA X nicht wie früher als einfache «Ausstellungstagung für Chemisches Apparatewesen». Diesmal war vielmehr der wesentlich weitere Rahmen ein «Europäisches Treffen der Chemischen Technik» (vgl. Chimia *6*, 170, 1952), das vom 18. bis 25. Mai 1952 in Frankfurt a. M. stattfand und an welchem rund 30000 Fachleute aus 37 Ländern teilnahmen. Die etwa 20000 betragende Zahl kurzzeitiger Besucher ist dabei nicht miteingerechnet; ebenso nicht die 3373 in Gruppen oder einzeln erschienenen Studenten aus 23 Ländern. Aus der Schweiz waren außer den beiden Mitgliedern des Ehrenpräsidiums (vgl. Chimia *6*, 115, 1952) und den zwei Referenten bei den Fachvorträgen zahlreiche Teilnehmer erschienen, und zwar sowohl Aussteller als auch Besucher von der Seite der Hersteller von Apparaten und Geräten und von der der Verbraucher. Dem Chemie-Ingenieur ermöglicht ja die ACHEMA, sich mit einem Mindestaufwand an Zeit über den neuesten Stand der Verfahrenstechnik zu orientieren. Anderseits haben sowohl Chemiker des Betriebes als auch die im Laboratorium Tätigen die Möglichkeit, zu sehen, welche moderne Mittel ihnen zur Durchführung ihrer Arbeiten zur Verfügung stehen. Die DECHEMA, und damit auch die ACHEMA, hat ja die Aufgabe, Mittlerin zu sein zwischen den Interessen des Apparatebauers und des Apparatebenützers. Ebenso auch, die Zusammenarbeit zwischen Chemiker und Ingenieur zu fördern.

Der Gedanke eines geeinten Europas wurde bei diesem Treffen in Frankfurt a. M. zum erstenmal praktisch in vorbildlicher Weise verwirklicht, da insbesondere Chemie und Technik auf Grund ihres internationalen Charakters ganz besonders geeignet sind, zu einer internationalen Verständigung beizutragen. In seiner programmatischen Ansprache vor dem Plenum des Kongresses, an dem insgesamt 19 Gesellschaften aus europäischen Ländern (vgl. Chimia *6*, 170, 1952) offiziell beteiligt waren, betonte M. JEAN GÉRARD, Paris, der Vizepräsident der «Société de Chimie Industrielle», die Verpflichtung von Wissenschaft und Technik sofort mit einer wirksamen Zusammenarbeit in Europa zu beginnen. Dazu soll eine «Europäische Union für Chemie und Technik» geschaffen werden. Der Vortragende hob hervor, daß wir es uns nicht mehr leisten könnten, wissenschaftlich nicht rationell zu arbeiten.

Nach der Eröffnungsansprache, die der Vorsitzende der DECHEMA, Bergwerksdirektor Dr. H. BROCHE, hielt, sprachen u. a. der Vizekanzler der Deutschen Bundesrepublik FRANZ BLÜCHER, der hessische Ministerpräsident C. A. ZINN, der Oberbürgermeister von Frankfurt a. M. Dr. h. c. WALTER KOLB und der Organisator der gesamten Veranstaltung, das geschäftsführende Vorstandsmitglied der DECHEMA, Senator e. h. Dr. HERBERT BRETSCHNEIDER. Nach verschiedenen Ehrungen hielt Dr. EUGEN DIESEL den Festvortrag «Die Technik als Weltimpuls». Er führte dazu aus, daß der Mensch unserer Zeit versucht, hin- und hergerissen zwischen den gewaltigen und das ganze Dasein von Völkern und Staaten revolutionierenden Fortschritten und den daraus resultierenden Zerstörungen materieller und geistiger Natur, den Weg zur Schaffung jener neuen Zeit zu finden, die ihm endlich den ersehnten Frieden schenkt. Der Mensch gewinnt durch die von ihm geschaffene Technik eine ständig wachsende Macht über die Natur, und von der am Anfang der Technik stehenden Wissenschaft wird dem großen, die Welt umgestaltenden Impuls die wahre Richtung gegeben werden.

Anschließend erfolgte die offizielle Eröffnung der Ausstellung. In neun Hallen mit einem Flächeninhalt von etwa 31000 m² zeigten rund 570 Aussteller aus neun Staaten Apparate, Geräte, Werkstoffe und Rohstoffe im Gewicht von 1100 Tonnen und im Werte von 15000000 DM. Unter diesen Ausstellern war auch eine Reihe Schweizer Firmen vertreten, und zwar sowohl Hersteller von Apparaten und Einrichtungen

für die Verfahrenstechnik als auch Lieferanten von Geräten und Hilfsmitteln für wissenschaftliche und technische Laboratorien. Die Fülle der gezeigten *Untersuchungs-* und *Meßgeräte* für das Laboratorium sowie die Betriebskontrolle und Materialprüfung ließ deutlich erkennen, welche bedeutenden Fortschritte die europäische Erzeugung auf diesem Gebiete gemacht hat. Einrichtungen, die bisher fast ausschließlich von den USA geliefert wurden, werden nun in mindestens gleichwertiger Qualität in Europa angefertigt – und dabei zu niedrigeren Preisen. Massenspektrographen, Elektronenmikroskope, Polarographen, Flammenphotometer, Spektralanalysatoren, Ultraschallgeräte – um nur einige davon zu nennen – waren in verschiedenen Ausführungen zu sehen. Für die immer mehr Interesse findende Chromatographie wurden gleichfalls Einrichtungen gezeigt. Eindrucksvoll waren überdies die zahlreichen optischen Geräte in erstklassiger Ausführung. Insbesondere wurden unter den Mikroskopen Phasenkontrasteinrichtungen in verschiedener Ausführung vorgeführt, darunter auch solche für Auflichtphasenkontrast. Eine Anzahl von Firmen betonte ihre Erfahrungen in der Einrichtung kompletter Laboratorien. Bemerkenswert war ferner die Bedeutung, die der einfach erscheinende, tatsächlich aber schwierige Vorgang des Rührens und Mischens erlangt hat. Dies gilt jedoch nicht nur für das Labor, sondern in verstärktem Maße auch für die zahlreichen gezeigten Apparate und Einrichtungen der chemischen Verfahrenstechnik.

Von vorzüglicher Qualität und von erstaunlicher Mannigfaltigkeit war das in der Gruppe der *Betriebstechnik* Gezeigte. Neben der Spezialität der Erstellung schlüsselfertiger Anlagen waren in eindrucksvoller Mannigfaltigkeit, jedoch übersichtlich angeordnet, die zahlreichen Apparate, Maschinen und Geräte zu sehen, deren Zusammenwirken die industrielle Durchführung chemischer Reaktionen ermöglicht. Reaktionsgefäße, Destillier- und Fraktionierkolonnen, Mischbehälter, Pumpen, Filter, Misch-, Rühr-, Knet- und Zerkleinerungsmaschinen, Kompressoren und Vakuumpumpen, Waagen, Dosierungs-, Tablettierungs-, Abfüll- und Verpackungsapparaturen, Armaturen und all die vielen kleinen Dinge, die dazu dienen, das Arbeiten im Betrieb zu erleichtern. Neben den vielen Anregungen, die ihm die ausgestellten Objekte brachten, hatte der Besucher auch die Möglichkeit, Vergleiche zwischen den einzelnen Lösungen des gleichen Problems zu ziehen und mit den Firmenvertretern seine besonderen Wünsche oder Schwierigkeiten zu diskutieren. Nicht zu unterschätzen war auch die Gelegenheit, Fachgenossen zu treffen und mit ihnen gemeinsam Fragen anhand eines Objektes zu besprechen.

Die Schau der *Werkstoffe* für die chemische Technik demonstrierte eindringlich die Möglichkeiten, die heute zur Verfügung stehen, um den Anforderungen des Betriebes in wirtschaftlicher und betriebssicherer Weise zu entsprechen. Korrosionsbeständige Edelstähle für die verschiedensten Betriebsbedingungen, plattierte Stähle, Legierungen und reine Metalle, deren industrielle Verwendung noch vor einigen Jahren wirtschaftlich nicht möglich schien, waren in Form von Mustern und noch instruktiver als fertige Großapparate gezeigt. Bemerkenswert waren u. a. ein 12 m langes Reaktionsrohr aus Edelstahl für Höchstdruck, ein ganzer Zellstoffkocher aus plattiertem Stahlblech sowie vollständige Apparaturen aus Keramik und schließlich säurefeste Auskleidungen.

Als Beweis der Leistungsfähigkeit in der Herstellung großer Formstücke aus *Glas* wurde ein Kugelgefäß von 1 m Durchmesser und mit einem Inhalt von über 500 Liter vorgeführt. Die Möglichkeiten, die Glas als Werkstoff gibt, wurden durch eine vollautomatische Anlage aus diesem Material veranschaulicht, die zur Erzeugung von doppelt destilliertem Wasser mit 8 Liter Stundenleistung dient.

Deutlich erkennbar war die wachsende Bedeutung der *organischen Werkstoffe* für die Verfahrenstechnik. Sie sind heute insbesondere in Form von Polyplasten vielfach für sich allein als Baustoff verwendbar oder aber zumindestens als korrosionsschützender Überzug von Guß oder Stahl. Auch mit Polyplasten zu hohen Festigkeitseigenschaften gebrachter Graphit kann zur Anfertigung ganzer Apparate dienen.

Neu für die ACHEMA war die Schau der chemischen *Grund- und Betriebsstoffe*, die dem Betriebsmann manches neue Produkt auf diesem Gebiete vorführte.

Die gezeigten Einrichtungen der *Meß- und Regeltechnik* gaben ein umfassendes Bild des gegenwärtigen Standes dieses Gebietes, das insbesondere für das genaue Einhalten der Produktionsbedingungen wichtig und für die zunehmende Automatisierung der Betriebe bedeutungsvoll ist. Zur *Unfallverhütung* in den chemischen und verwandten Industrien zeigte die Berufsgenossenschaft eine vielseitige Schau von Apparaten und Modellen unfallsicherer Bauart. Auch zur Verhütung von Gesundheitsgefahren und von Explosionen waren verschiedene vorgeführte Einrichtungen bestimmt.

Ein Teil der Ausstellung, verhältnismäßig klein im Raum, groß aber in seiner Bedeutung, war der *Grundlagenforschung, Dokumentation und Entwicklung* gewidmet. Dazu gaben eine Reihe von Hochschulinstituten einen Überblick über die bei ihnen geleisteten Forschungsarbeiten und auch einige private wissenschaftliche Institute brachten Ausschnitte aus ihren Arbeitsgebieten sowie Angaben über ihre Organisation. Auch wurden die Möglichkeiten betont, die für die Forschung und Technik durch Verwendung eines Informationsdienstes zur Beistellung eingehender und erschöpfender Literaturzusammenstellungen bestehen. In der *Literaturschau* schließlich traten zahlreiche Verlage in Erscheinung, die durch Herausgabe von Büchern und Zeitschriften der Vermittlung wissenschaftlicher und technischer Erkenntnisse dienen.

Die Grundlagen zu einer zweckmäßigen Gestaltung und Rationalisierung der Arbeitsgeräte und Apparaturen für die chemische Wissenschaft und Technik wurden in einem Überblick über die *Normung* gezeigt. Die von der DECHEMA geschaffenen Fachnormenausschüsse «Chemischer Apparatebau» und «Chemische Laboratoriumsgeräte» haben hier verdienstvolle Arbeit geleistet.

Außer der Mitgliederversammlung der DECHEMA, die am 21. Mai 1952 stattfand, wurden zwischen dem 20. und 24. Mai 1952 jeweils vormittags Plenarvorträge über Themen gehalten, die mit der Verfahrenstechnik in Zusammenhang standen. Unter den 23 Vortragenden aus elf Ländern befanden sich Prof. Dr. W. Kuhn, Direktor der Physikalisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel, mit einem Vortrag über «Das Multiplikationssystem für Trenn- und Konzentrationsvorgänge», sowie Dr. Ing. L. Piatti, Gebrüder Sulzer AG., Winterthur, der über «Grenzfälle der Korrosion nichtrostender Stähle» sprach. Der Text aller dieser Vorträge wird im Laufe der nächsten Zeit in den Zeitschriften der DECHEMA, hauptsächlich der «Chemie-Ingenieur-Technik», erscheinen.

Im Zusammenhang mit der ACHEMA wurde am 19. Mai 1952 in der Kongreßhalle der Ausstellung durch Prof. Dr. W. Klemm die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker eröffnet. Es waren dabei Vertreter von 21 Gesellschaften aus dem Auslande erschienen, an ihrer Spitze Prof. Dr. P. Karrer von der Universität Zürich, der die «Internationale Union für reine und angewandte Chemie» repräsentierte. Bei dieser Gelegenheit wurden erstmalig wieder Ehrenmitgliedschaften der Gesellschaft an verdienstvolle deutsche und ausländische Chemiker verliehen, darunter auch an Prof. Dr. P. Karrer, Zürich. Im Laufe dieser Hauptversammlung wurde eine Reihe von Fachvorträgen gehalten, wobei u. a. Prof. Dr. Kl. Clusius, Direktor des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Zürich, über «Reaktionen mit dem Stickstoff-Isotop $^{15}N$» sprach.

Am 20. Mai 1952 hielt der Unterausschuß für chemisch beständige Stähle des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute eine Vortragssitzung ab, während welcher bekannte Fachleute aktuelle Werkstofffragen behandelten und über neuere Erkenntnisse auf dem Gebiete der Korrosionen berichteten.

Die verschiedenen Gruppen von Studenten hatten die Möglichkeit, an einem Vortragszyklus teilzunehmen.

Während der ACHEMA X wurde eine Reihe von Betriebsbesichtigungen durchgeführt und nachher war Gelegenheit gegeben, sich einer der sechs mehrtägigen Studienreisen anzuschließen.

Das «Europäische Treffen der Chemischen Technik» war nicht nur eine Veranstaltung, die dem heutigen Streben nach europäischer Einheit einen starken Auftrieb gab. Zusammen mit der ACHEMA X hat es vielmehr die gesamte chemische Technik gefördert und jedem einzelnen Teilnehmer wertvolle Anregungen gebracht. Und darin liegt der starke und nachhaltige Erfolg. L. PIATTI

*Internationaler Ausschuß für die Ausbildung von Kautschuktechnikern*

Acht westeuropäische Länder waren am 30. Juni im Gebäude der Rubber-Stichting in Delft vertreten, um Einzelheiten über die Einführung gegenseitig anerkannter Diplome für Kautschuktechniker auf internationaler Basis zu besprechen. Folgende Länder nahmen an den Besprechungen teil: Dänemark, Frankreich, Deutschland, Großbritannien, die Niederlande, Norwegen, Schweden und die Schweiz. Ein Vertreter Indonesiens wohnte der Versammlung als Beobachter bei. Die Schweiz war vertreten durch Dr. R. HERZOG, Altdorf. Schon an früheren Versammlungen hatte man sich vorläufig geeinigt, die Anforderungen für nationale Diplome denjenigen für das «Licentiateship Diploma of the Institution of the Rubber Industry» (I.R.I.) in London gleichzustellen, indem jedes Land sein eigenes Diplom abgibt, das dem der I.R.I. ebenbürtig ist. Definitive Beschlüsse wurden noch nicht gefaßt, doch wurde die baldige Einführung einer internationalen Regelung einstimmig als wünschbar bezeichnet.

## Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

### Naturforschende Gesellschaft in Zürich

Sitzung vom 25. Februar 1952

V. PRELOG, *Über die Abkömmlinge der Veilchenriechstoffe im Stoffwechsel der Tiere*

Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts hat F. TIEMANN aus dem Iriswurzelöl den Veilchenriechstoff Iron isoliert und untersucht. Auf Grund einer falschen Formel, die er für Iron aufgestellt hatte, wurden dann von ihm und KRÜGER synthetisch zwei Veilchenriechstoffe, das $\alpha$- und das $\beta$-Ionon, hergestellt, die seitdem in der Parfümerie eine wichtige Rolle spielen. Die beiden Ionone hat man erst etwa vierzig Jahre später in kleinen Mengen in der Natur, in ätherischen Ölen gewisser Pflanzen, nachgewiesen. Schon vorher hat man jedoch gefunden, daß das Kohlenstoffgerüst der Ionone in weitverbreiteten und wichtigen Naturstoffen, wie z. B. in den Carotinoiden und gewissen höheren Terpenverbindungen, enthalten ist. Im Laboratorium des Vortragenden hat man vor etwa sechs Jahren aus den neutralen Lipoiden aus dem Harn von trächtigen Stuten – einem Nebenprodukt bei der technischen Herstellung des weiblichen Sexualhormons Östron – eine relativ große Fraktion abgetrennt, die aus Verbindungen besteht, welche, wie die Ionone, 13 Kohlenstoffatome enthalten. Durch Verarbeitung einer größeren Menge des erwähnten Ausgangsmaterials aus 160000 Litern Harn, konnten zwölf solche Verbindungen in reinem Zustand isoliert werden. Die Konstitutionsaufklärung, die bei zehn von den $C_{13}$-Verbindungen gelang, zeigte, daß es sich entweder um Abkömmlinge der Ionone handelt oder um Verbindungen, deren Kohlenstoffgerüst sich durch plausible Umwandlungen aus dem Ionongerüst theoretisch ableiten ließ. Solche Umwandlungen wurden bald nachher auch realisiert. Die auf analytischem Wege ermittelte Konstitution konnte schließlich bei sieben der isolierten $C_{13}$-Verbindungen auch durch Synthese bewiesen werden. Zwei von den aus Harn isolierten Iononabkömmlingen ließen sich aus Castoreum, dem Riechstoff aus der Riechdrüse des Bibers, isolieren, in dem wahrscheinlich auch weitere Vertreter dieser Verbindungsgruppe enthalten sind. Es stellt sich nun die Frage nach der Herkunft der Iononabkömmlinge in tierischen Stoffwechselprodukten, die der Aufmerksamkeit der organischen und der pyhsiologischen Chemiker so lange entgangen sind. Obwohl diese Frage noch nicht experimentell beantwortet werden konnte, scheint es sehr wahrscheinlich zu sein, daß es sich um Abbauprodukte der Carotinoide und verwandter Verbindungen handeln dürfte, deren Stoffwechsel bisher wenig bekannt ist. Formell läßt sich eine Analogie zwischen dem Abbau der Sterine zu den Harnsteroiden und zwischen dem angenommenen Abbau der Carotinoide zu den Iononabkömmlingen aus Harn ziehen. Im Laboratorium des Vortragenden wird dieses Problem mit Hilfe der mit radioaktivem Kohlenstoff gezeichneten Carotinoide untersucht. Inzwischen wurden Iononabkömmlinge auch aus einem anderen tierischen Stoffwechselprodukt, dem grauen Ambra, isoliert, bei dem es sich offenbar um Abbauprodukte des Triterpens Ambrein handelt. Der Vortrag schließt mit der Diskussion der eventuellen physiologischen Funktionen der Abkömmlinge der Veilchenriechstoffe. E. HERZOG

### Society of Chemical Industry, Fine Chemicals Group und Chemische Gesellschaft Zürich

Gemeinsame Sitzung in Zürich vom 23. Mai 1952

F. BERGEL (Institute of Cancer Research, University of London), *Some Recent British Contributions in the Field of Medicinals*

Der Vortragende ging von der Feststellung Dr. CARL JUNGS über die symbolische Bedeutung der Alchemie aus, daß nämlich diese mittelalterliche Betätigung mehr als ein primitiver Vorfahre unserer heutigen Chemie wäre. Das führte über die durch Persönlichkeiten, wie den Schweizer PARACELSUS, verursachte Trennung der Alchemie in Naturwissenschaften und Mystizismus zu der bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts herrschenden Zweiteilung in die «Qualitäten» oder ethischen und ästhetischen «Muster» *(pattern)*, und die «Quantitäten» oder abmessenden wissenschaftlichen Beobachtungen. Es wurde ausgeführt, daß diese scharfe Trennung heutzutage möglicherweise überholt sei durch die Tatsache, daß Physik, aber auch Chemie, sich teilweise den Konzepten der «Qualitäten» oder dem «*pattern*»-Begriff zuwendeten. Als ein Beispiel wurde *Stilböstrol-Hexöstrol* von DODDS, LAWSON und ROBINSON zitiert, dessen Entwurf im Gegensatz zu der Totalsynthese des *Östradiols* gewisse Voraussetzungen von «*pattern*» einschließt, was die Reaktion dieser *quasi*-Hormone mit biologischem Material anlangt. Doch, so führte der Vortragende aus, dürften die quantitativen Untersuchungen niemals vernachlässigt werden. Im Gegenteil, sogar die biologische Einheit, die Zelle, müßte noch viel mehr von der chemisch-quantitativen Seite her erforscht werden.

Wenn man die Zelle oder ihre Gemeinschaft, das Gewebe, als Grundlage nimmt, kann man die Pharmazeutika ungefähr in drei Hauptgruppen einteilen: 1. solche, die mit den Bestandteilen der Zellen und der interzellularen Flüssigkeiten iden-

tisch oder verwandt sind, 2. solche, die wahrscheinlicherweise auf Elemente der Zellmembran wirken, und 3. solche, die in die Zelle eindringen und da mit *Cytoplasma* und Zellkernen reagieren. Die zweite Gruppe, die sogenannten *Symptomatika*, erzielen ihre kurzfristigen pharmakodynamischen Wirkungen, zum Unterschied von den anderen, zu denen man auch krebswirksame Stoffe zählen muß, durch Unterbrechung des Elektronenschubes von einem *Atmungsferment* zum anderen oder durch Beeinflussung der Ionenpumpen (K, Na, Ca usw.) und damit dem elektrischen Potential gewisser Organbestandteile.

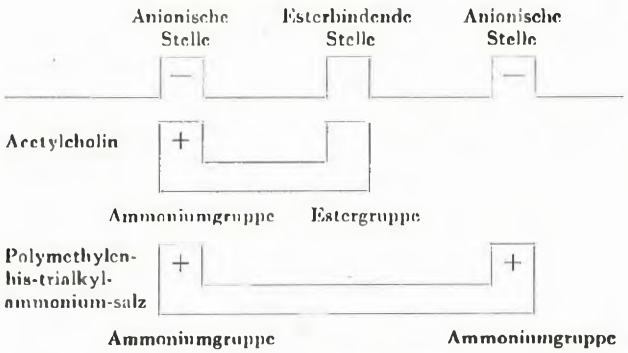
Trotz dem großen Interesse der Zürcher Universität an phosphorylierten Produkten wurden die grundlegenden und schönen Arbeiten von TODD und seinen Mitarbeitern in Cambridge kurz erwähnt, besonders die sich mit der Synthese von *Nucleosiden*, *Nucleotiden* und *Coenzymen* befassen, aber auch mit den Nucleinsäuren und allgemeinen Methoden der Phosphorylierung. Es wurde angedeutet, daß die vermehrten Kenntnisse der Darstellung von organischen Mono- und Polyphosphaten, an der sich neben Cambridge auch die Forschungslaboratorien der englischen Roche-Gesellschaft und selbstverständlich das Zürcher Chemische Institut der Universität beteiligen, schließlich die ganze Serie der natürlichen organischen Phosphate zugänglich machen sollte. Die ATP-Synthese von BADDILEY, TODD und Mitarbeitern und die neueren des Riboflavinphosphates nach FORREST und TODD, die auch von den Roche-Laboratorien durchgeführt worden war und kürzlich von Zürich beschrieben wurde, sind Meilensteine auf dem Wege.

Dann wurde die Isolierung des Vitamins $B_{12}$, des Antiperniciosa-Faktors, durch LESTER SMITH und PARKER der Glax-Laboratorien gestreift und die Konstitutionsarbeiten der Cambridge-Schule und der «British Drug House»-Laboratorien unter PETROW.

Im Gegensatz zu dieser Gruppe der Cobalamine, welche die Bildung der roten Blutkörperchen fördert (wie, ist nicht sicher), besteht im Falle der Leukämien Bedarf nach Heilmitteln, welche die übermäßige Produktion von weißen Blutkörperchen unterdrücken könnten. GILMAN und Mitarbeiter in den USA haben nach dem Krieg die Wirksamkeit in dieser Beziehung von Stickstofflosts entdeckt ($Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{R}{N} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$). Diese und verwandte Substanzen wurden speziell im Institute of Cancer Research (Chester Beatty Institute) von HADDOW, KON, LOVELESS, ROSS und anderen bereitet und untersucht, und mit den neueren Äthyleniminen $\left(-N\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right)$, neueren Epoxiden $\left(\begin{matrix}CH_2\\|\\-CH\end{matrix}\diagdown O\right)$ und anderen bifunktionellen Substanzen verglichen. Es wurde gefunden, daß diese Verbindungen Veränderungen der Zellkerne hervorriefen, besonders an den Chromosomen, ähnlich wie Röntgenstrahlen. Diese nukleotoxischen Verbindungen wurden daher «*radiomimetics*» genannt, und es wurde die Arbeitshypothese vertreten, daß die zellschädigenden Wirkungen durch "*crosslinking*" (Querverbindungen) der Makromoleküle der Zelle hervorgerufen würden; ähnlich, wie gewisse Chemikalien die Brückenverbindungen in Wolle verursachen. Diese Hypothesen wurden im Laufe der Zeit Veränderungen und Entwicklungen unterworfen: Sie hatten sich der Tatsache anzupassen, daß nicht nur zweifach substituierte, sondern auch monofunktionelle Verbindungen, jedoch in größeren Dosen, die Zellkerne schädigten; auch daß die Wirkungen der Röntgen- oder $\gamma$-Strahlen, wie BUTLER und andere feststellten, auf die zerstörende Wirkung der durch sie gebildeten $HO_2$-Radikalen zurückzuführen waren.

Eines der neueren Mitglieder dieser cytotoxischen Substanzen sind die von TIMMIS synthetisierten Di-mesylderivate: $(MeSO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 X$. Eine ganze Serie wurde von HADDOW experimentell untersucht und dabei gewisse Zusammenhänge zwischen dem Abstand der Methansulfonoxygruppen, ihrer geometrischen Anordnung und der cytotoxischen Aktivität gefunden. Aus den zahlreichen Beispielen, unter anderem einer homologen Reihe von Di-methansulfonoxy-alkanen ($MeSO_2 \cdot O \cdot (CH_2)_n \cdot O \cdot SO_2Me$), ging hervor, daß eine einfache "*cross-linking*"-Theorie allein solche Wirkungsunterschiede nicht erklären konnte. ALEXANDER, BUTLER, ROSS und andere Mitarbeiter des Chester Beatty Institute of Cancer Research bearbeiten augenblicklich die wichtige Frage, ob nicht etwa die Phosphatgruppen der Desoxyribonucleinsäure von diesen Di-mesylverbindungen und den anderen nukleotoxischen Substanzen cycloalkyliert würden, zugleich mit Stickstoffgruppen der Pyrimidin- und Purinteile. ALEXANDER und FOX haben einige Beweise für diese Hypothese geliefert, die es nicht unmöglich erscheinen lassen, daß durch solche Reaktionen die Nucleinsäuremoleküle gewisse Veränderungen erleiden, die zu einer Beeinträchtigung der Zellteilungsfähigkeit führen. Klinisch wurde durch GALTON besonders das Di-methansulfonoxybutan (G.T.41) untersucht und als recht spezifisch in Fällen von myeloider Leukämie gefunden. Zum Unterschied von Stickstofflosts, unterdrückte G.T.41 die lebenswichtige Bildung der roten Blutkörperchen nicht. Weitere langwierige Untersuchungen haben erwiesen, daß die Droge in Fällen von chronischer, aber nicht akuter myeloiden Leukämie wirkt.

Eine andere Reihe von zweifach substituierten Alkanen oder Polymethylenen stellt einen weiteren britischen Beitrag der letzten Jahre im Gebiet der Pharmazeutika dar, nämlich die pharmakodynamisch wirksamen Bis-Trialkylammoniumderivate. Nach einer kurzen Übersicht über die Physiologie und Pharmakologie von Acetylcholin, anderen Parasympathomimetika, Cholinesterasen und deren Antagonisten, zu denen britische Wissenschaft durch DALE, FELDBERG, BAIN, BURN, STEDMAN und andere viel beigetragen hat, wurden mit einem Hinblick auf d-Tubocurarin und seiner Formel eines zweifachen Benzylisochinolinderivats (nach H. KING), die Arbeiten von BARLOW und ING, PATON und ZAIMIS über die Polymethylen-bis-Trialkylammonium-Abkömmlinge erwähnt. Die beiden letzterwähnten Autoren haben an diesen neuromuskular- und ganglionisch-blockierenden Drogen, besonders am $C_{10}$ oder Decamethonium, gezeigt, daß sie am Menschen, der Katze, dem Kaninchen und Kücken einen von den curarisierenden Substanzen verschiedenen Wirkungsmechanismus besitzen. Die letzteren, wie d-Tubocurarin oder das synthetische Flaxedil von BOVET, blockieren die Motornervenplatte gegen die Wirkung des durch Nerverregung befreiten Acetylcholins und werden von Anticholinesterasen, wie Prostigmin, neutralisiert, während die Polymethylen-derivate eine Depolarisierung auch über die Endplatte hinaus, ähnlich großen Mengen von Acetylcholin selbst, hervorrufen, die von Prostigmin nicht verhindert werden kann. Doch ist solch eine scharfe Trennung nach ZAIMIS am Affen, Hund und Hasen, und nach PARKES und HALL (Roche, England) am Meerschweinchen nicht so deutlich vorhanden, da dort Prostigmin und ähnliche Anticholinesterasen dem Decamethonium und verwandten Verbindungen entgegenwirken kann. Wie die Di-mesyloxyderivate, so sind die Polymethylen-bis-ammoniumverbindungen bezüglich ihrer Aktivität abhängig von der Kettenlänge oder dem maximalen Abstand der basischen Gruppen. Während, wie erwähnt, die cytotoxischen Substanzen durch Alkylierungen covalente Bindungen eingehen, verbinden sich die Bis-ammoniumderivate wahrscheinlich, besonders wenn man die wohlstudierten Verhältnisse an den Cholinesterasen als Analogien zuläßt, mit anionischen Stellen der eiweißartigen Oberfläche der Motornervenplatten durch Elektrovalenzbindungen und im Falle von Estern auch durch Wasserstoffbindungen. In den Ganglionen muß möglicherweise der Abstand zwischen diesen anionischen Stellen kleiner sein, da, wie PATON und ZAIMIS gefunden haben, die maximale Aktivität an den letzteren durch $C_5$, Pentamethonium, oder $C_6$, Hexamethonium, hervorgerufen wird, während bei den neuromuskular-blockierenden Drogen, die Ketten mit 9 bis 11 Kohlenstoffen die stärkste muskellähmende Wirkung zeigen. Die einfachen Polymethylen-

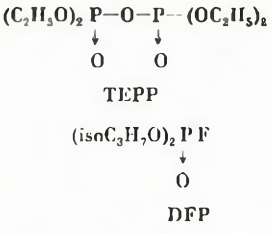


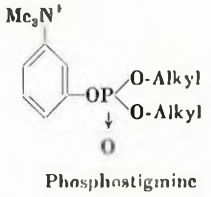

*Schematisierte Darstellung der Drogen-Rezeptoren-Bindungen*

ketten können z.B. durch Bernsteinsäure (Bernsteinsäuredicholinester, zuerst von J. Walker, National Institute for Medical Research bereitet und von D. Bovet untersucht) und teilweise durch Schwefel (5,6-Dithiadecan-bis-trimethylammoniumsalze, synthetisiert von den englischen Roche-Laboratorien) ersetzt werden. Durch Einführung von Benzyl oder Methoxybenzylgruppen an Stelle einer der N-methylgruppen können, wie Randall und Goldberg (Roche, USA) gefunden haben, die an der Katze depolarisierenden Verbindungen in curarisierende umgewandelt werden. Einem ähnlichen Prinzip mögen die von Collier und Taylor (Allen und Hanbury's) dargestellten und untersuchten 1,10-Decan-bis-tetrahydrochinolinium und -isochinoliniumverbindungen ihre starke Curare-Wirkung verdanken. Die letzteren besonders stellen zyklisierte Benzylverbindungen dar, und die Einführung von mehr Methoxygruppen, wie in Dimethyläther das d-Tubocurarin selbst, erhöht ihre Wirkung beträchtlich.

Nach einem kurzen Hinblick auf die blutdrucksenkenden ganglionisch-blockierenden Verbindungen wie Hexamethonium, das von Wien und Mason (May & Baker) untersuchte Diäthylhomologe, dann der Dicholinthioäther (gleichzeitig von Ciba und Roche-England untersucht), wurde die Aufmerksamkeit auf Pendiomid (Ciba) gelenkt, das ein basisches Analog der vorher erwähnten Stickstofflosts darstellt, und auf «Embonic Acid» von Barber und Gaimster, die als Naphtalinverbindung imstande ist, unlösliche Hexamethoniumsalze zu bilden.

Nun, zur Vollendung des Rondo wurden Aminophenylphosphate beschrieben, die von den englischen Roche-Forschungslaboratorien von Andrews, Atherton, Bergel und Morrison synthetisiert und von Burgen und Hobbiger in der Middlesex Hospital Medical School pharmakologisch untersucht wurden. Diese «Phosphostigmine» stellen eine Kreuzung der Prostigminartigen und der Phosphor-Anticholinesterasen dar:




Phosphostigmine

Während Prostigmin und ähnliche Verbindungen in die Esterasen an den gleichen Stellen, wo Acetylcholin reagiert, sich reversibel festlegen, wie u.a. Aldridge, Hobbiger usw. gefunden haben, scheinen TEPP, DFP usw. die esterbindende Stelle der Fermente zu phosphorylieren. Die Phosphostigmine, die wasserlöslich und stark wirksam sind, mögen beiden Pfaden folgen. Ihr Charakter hängt von den P-alkylgruppen ab, das Dimethyl ist dem Prostigmin ähnlich, während das Diäthyl mehr dem TEPP und das Di-isopropyl dem DFP gleicht.

Zum Abschlusse wurde erklärt, daß nur wenige Beispiele gewählt worden waren und daß z.B. Paludrin von Rose und Curd, die Sterinarbeiten der Oxford-Schule, die Acetylenstudien der Manchester-Schule, die ACTH-Studien von Morris, die Trypanociden der Welcome-Laboratorien und viele andere nicht erwähnt werden konnten. Es wurde jedoch die Hoffnung ausgedrückt, daß die Beschränkung auf einige wenige britische Beispiele die Internationalität aller wissenschaftlichen Bestrebungen unterstrichen und nicht geschwächt hat und daß die "*crosslinking*" zwischen verschiedenen Laboratorien und Ländern keine Hypothese, sondern eine Tatsache sei.

E. Herzog

## Association des Chimistes de Genève

Séance du 4 juillet 1952

D. Janjic, E. Briner et H. Paillard, *Etude de l'équilibre de la décomposition des carbonates alcalins et alcalino-terreux en présence ou non d'adjuvants tels que la silice, le métakaolin et la vapeur d'eau*

L'étude de l'équilibre de décomposition des carbonates alcalins et alcalino-terreux est facilitée par la possibilité de comparer l'exactitude de la pression de $CO_2$ observée à celle qu'on calcule à partir de:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\Delta G = -RT \ln p_{CO_2}$$

lorsqu'on connait $\Delta H$ et $\Delta S$ pour un système donné. Ainsi, par exemple, l'accord est excellent dans le cas de:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

tandis que, en présence de l'adjuvant $SiO_2$, la réaction n'a pas lieu selon:

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightleftharpoons CaSiO_3 + CO_2$$

puisque les valeurs mesurées pour $p_{CO_2}$ sont bien inférieures à celles calculées à l'aide des équations ci-dessus. En effet, il se forme $2CaO \cdot SiO_2$ et $3CaO \cdot SiO_2$ (soit des silicates polycalciques) dont la présence est démontrée par une méthode analytique; celle-ci est basée sur l'observation des produits au microscope polarisant, après attaque de ces polysilicates par HF gazeux.

Quant à l'effet de $SiO_2$ sur les carbonates de K et de Na, on constate que ce sont des polysilicates alcalins qui se forment alors.

En ce qui concerne la vitesse de décomposition des carbonates de Ca, K, Na, on constate, comme on pouvait s'y attendre, que les adjuvants tels que la silice et le métakaolin accroissent cette vitesse. Si, de plus, on envoie un courant de vapeur d'eau, la vitesse de décomposition est considérablement accrue.

Autoréféré

E. Cherbuliez et J. P. Leber, *Sur les transformations des esters*

A. J. A. van der Wyk, *L'ionisation de l'eau*

Comparé aux autres ions monovalents, les ions $OH^-$ et $H^+$ (ou $H_3O^+$) montrent des propriétés si exceptionnelles (mobilité, activité catalytique, etc.) que l'on peut mettre en doute l'existence de ces ions.

$OH^-$ devrait avoir propriétés comparables à $F^-$. Or tous les fluorures cristallisés des métaux mono- ou divalents ont une structure saline typique (NaCl, CsCl, $CaF_2$, etc.). Aucun hydroxyde $M(OH)_x$ n'a une pareille structure; leurs réseaux sont apparentés à celui de $CdI_2$. Par contre, les oxydes ont des structures ioniques.

D'autre part, l'oxygène, comme l'azote, a un nombre de coordination de 4 et on est tenté d'écrire $(OH_4)^{++}$, analogue à $(NH_4)^+$. L'ionisation de l'eau devient alors:

$$2H^2O \rightleftharpoons O^{--} + (OH_4)^{++}$$

Cette hypothèse appliquée à des exemples dans tous les domaines de la chimie physique conduit à des explications logiques et quantitativement correctes.

Autoréféré

**Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni**

*Physikalische Chemie und Mathematik*

*Absorptions-Spektralanalyse.* Von F. X. MAYER und A. LUSZCZAK. 238 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1951. Gebunden DM 14.–. – Die Verfasser sind bekannt geworden durch ihre erfolgreiche Anwendung der Absorptionsspektrophotometrie zur Bestimmung von Gemischen bis zu neun Komponenten, wobei diese vor allem bei Aromaten angewandte Methode mit anderen physikalischen und chemischen Verfahren kombiniert wurde. Das vorliegende Buch gliedert sich in einen theoretischen und einen praktischen Teil und schließt mit zahlreichen Beispielen, die die Anwendung der Methode illustrieren. Es richtet sich vor allem an Studenten, ist jedoch seiner klaren und vielseitigen Darstellung wegen auch für den praktischen Absorptionsspektroskopiker wertvoll.

*Kolorimetrische Analyse.* Von B. LANGE. 395 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1952. Gebunden DM 23.80. – Das bekannte und bestens eingeführte Werk liegt nun in vierter, neubearbeiteter und erweiterter Auflage vor. Als Mitarbeiter zeichnen Prof. Dr. H. HIRSCHMÜLLER und Dr. K. MENZEL. In diese Auflage wurde die Beschreibung neuer Kolorimeter und photoelektrischer Spezialgeräte aufgenommen, ferner Methoden zur Bestimmung von Antimon, Jod und Fluor; stark erweitert wurden auch die Kapitel über kolorimetrische Bestimmungen in der Medizin und Biologie, sowie die Literaturübersicht; zahlreich sind neue Vorschriften, nach denen unmittelbar gearbeitet werden kann. Die Auflage enthält über 400 Arbeitsvorschriften und mehr als 1000 Literaturhinweise. Es ist jedoch zu bemerken, daß nicht sämtliche Arbeitsvorschriften praktisch überprüft sind, so daß bei der Anwendung der Methoden noch Unzulänglichkeiten auftreten könnten, was besonders deshalb als nachteilig empfunden wird, weil aus dem Buch nicht genau hervorgeht, welche Methoden überprüft sind und welche nicht. Dennoch liegt ein sehr wertvolles Werk mit vielen Anregungen vor.

*Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung.* Von W. OTTING. 161 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. Geheftet DM 12.60. – Schon bald nach der Entdeckung des RAMAN-Effektes wurde erkannt, daß dieser auch zur Lösung analytischer Probleme geeignet ist. Heute liegen die Spektren einer großen Zahl von Substanzen vor. Außerdem sind die Methoden der qualitativen und quantitativen Analyse weitgehend untersucht, so daß es möglich ist, diese Verfahren jetzt auch in der Industrie zur Untersuchung organischer Gemische, wie sie z. B. in den Benzinen und Ölen vorliegen, anzuwenden. Das vorliegende, als Band V der Sammlung «Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis» erschienene Buch macht den Leser mit den theoretischen Grundlagen und der experimentellen Technik des RAMAN-Effektes vertraut und bringt eine Zusammenstellung der analytisch wichtigsten Linien von organischen Substanzen sowie eine Darstellung der qualitativen und quantitativen Methoden der RAMAN-Spektralanalyse. Das Buch ist leicht verständlich abgefaßt.

*Wellenlängen von Spektren in Ångström- und E-Einheiten.* Von W. PRANDTL. 163 Seiten. R. Oldenbourg, München 1951. Manuskriptdruck broschiert DM 24.—.

*Eine neue Einheit für die Wellenlängenmessung von Spektren.* Von W. PRANDTL. 22 Seiten. R. Oldenbourg, München 1952. Manuskriptdruck broschiert DM 3.50. – Die vom Verfasser vorgeschlagene neue Einheit für die Wellenlängen der Spektren wurde aus Absorptionsspektren der Seltenen Erden abgeleitet, sie wird vom Verfasser mit «E» bezeichnet (E = 0,255 Å). Das Buch enthält Tabellen zur Umwandlung von Ångströmeinheiten in diese neue Einheit. Der Verfasser schließt seine Schrift mit folgenden Worten: «Wenn meine Ausführungen Anlaß zur Kritik und vor allem zur experimentellen Nachprüfung und Erweiterung geben, so haben sie ihre Absicht erfüllt. Für eine neue Theorie der Spektren ist die Zeit noch nicht gekommen, es ist aber wahrscheinlich, daß die von den Theoretikern bisher nicht beachteten Absorptionsspektren der Seltenen Erden der Ausgangspunkt für neue Erkenntnisse sein werden, wie einst die dunklen Linien im Spektrum der Sonne.»

*Refraktometrisches Hilfsbuch.* Von W. A. ROTH †, F. EISENLOHR und F. LÖWE. 145 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1952. DM 18.–. – Das Fehlen des ROTH-EISENLOHRschen «Refraktometrischen Hilfsbuches» ist immer wieder als Mangel empfunden worden. Eine Neuauflage ist daher sehr zu begrüßen. Die physikalischen Abschnitte sind von F. LÖWE völlig neu bearbeitet, wobei eine ausführliche Darstellung des «neuen» PULFRICHschen Refraktometers und seiner ausländischen Geschwister erfolgte. Neu aufgenommen wurden die ABBEschen Refraktometer der Firma Carl Zeiß, Jena, Zeiß-Opton, Oberkochen, R. Fueß, Berlin, und Bellingham & Stanley, Ltd., und schließlich die einzige Konstruktion eines heizbaren Spektrometers: das EIJKMANN-LEISSsche Spektrometer der Firma Fueß, Berlin. Die chemischen Abschnitte hat F. EISENLOHR einer zeitgemäßen Durchsicht unterzogen. Dieses bekannte Buch bedarf keiner besonderen Empfehlung.

*Wagners Tabellen zur Ermittlung des Prozentgehaltes wäßriger Lösungen chemisch reiner Substanzen mit Hilfe des Zeiß-Eintauchrefraktometers, ausgerüstet mit dem nicht heizbaren Meßprisma I.* 3. Auflage. Herausgegeben von Optik Carl Zeiss, Jena. 144 Seiten. Kommissionsverlag von Gustav Fischer, Jena 1951. Gebunden DM 34.20. – Die zweite Auflage des WAGNERschen Tabellenwerkes erschien 1928 und war in der Absicht bearbeitet worden, den Beobachter vom Zwange der Einhaltung der Normaltemperatur von 17,5°C zu befreien. Deshalb wurden für 63 der wichtigsten Substanzen Umrechnungstabellen für den Bereich von 10 bis 30° aufgestellt. In der vom Zeißwerk bearbeiteten Neuauflage – B. WAGNER starb 1931 – ist der Beitrag von ROTHENFUSSER über die Refraktometrie der Milch weggelassen worden, da das Calciumchlorid-Verfahren durch andere Verfahren immer mehr verdrängt wird. Eingefügt wurde die Tabelle für Äthylalkohol. Hinsichtlich der Bezeichnung chemischer Substanzen wurde, soweit nötig, die heute übliche Schreibweise eingeführt. Im großen und ganzen wurde die bewährte ursprüngliche Darstellung beibehalten. Die Tabellen sind vor allem für den Praktiker im chemischen und klinischen Laboratorium bestimmt, wo sie sich seit Jahren bestens eingeführt haben.

*Prozenttabellen organischer Verbindungen.* Von H. GYSEL. 637 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel 1951. Gebunden Fr. 125.–. – Das vorliegende Werk stellt eine immense Arbeit dar, denn es handelte sich darum, das ehemals sehr gute Standardwerk von RICHTER den heutigen Anforderungen anzupassen, die Zahlenangaben bis in die zweite Dezimale zu geben und auch sehr große Moleküle einzubeziehen. Insgesamt sind etwa 70000 Formeln angeführt. Die gesamten Berechnungen für das Werk wurden mehreren Kontrollen unterworfen, so daß die Tabellen fehlerlos sein sollten. Mit den Prozenttabellen sind noch Atomgewichtstabellen der häufigsten Elemente und deren Multiple, sowie die wichtigsten Atomgewichtsgruppengewichte und deren Multiple angeführt, ferner Hilfstabellen für die Stickstoffgehaltberechnungen und Logarithmentabellen. Die Texte sind deutsch, französisch und englisch. Das Werk wurde durch die Ciba AG. Basel gefördert. Es ist vorzüglich ausgestattet.

*Chemical Calculations.* An Introduction to the Use of Mathematics in Chemistry. Von S. W. BENSON. 217 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall Ltd., London 1952. Gebunden $ 2.95. – Das Buch ist auf Grund

vieljähriger Lehrtätigkeit in der Einführung von Studenten der Chemie in den Gebrauch der Arithmetik zur Lösung von Problemen der «Allgemeinen Chemie» entstanden. Es ist didaktisch sehr geschickt aufgebaut.

*Einführung in die höhere Mathematik.* Von E. ASMUS. 400 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1952. Gebunden DM 22.–. – Den Chemiker mit der Mathematik zu befreunden, ist im allgemeinen keine leichte Aufgabe, und deshalb werden immer wieder Versuche in dieser Richtung unternommen. Auch das vorliegende Buch ist ein solcher Beitrag. Es ist klar geschrieben und zeichnet sich durch breite Darstellung aus, die dem leichten Verständnis sehr förderlich ist. Die Beispiele sind im großen und ganzen die gleichen, wie man sie in ähnlichen Werken findet, deshalb wäre ein Quellenverzeichnis wünschbar gewesen. Auch Hinweise, die dem Studenten ein tieferes Eindringen in die Materie ermöglichen, würden dem Buch zum Vorteil gereichen. Etwas störend wirken die Vorworte – sie stammen allerdings entweder aus der Kriegszeit oder den ersten Nachkriegsjahren, doch trägt das Buch heute die Jahreszahl 1952. Für die Neuauflage wäre schließlich die Aufnahme einiger Probleme aus dem Gebiet der chemischen Physik zu empfehlen.

*Allgemeine und chemische Thermodynamik.* Von A. OPPITZ. 280 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1952. Gebunden DM 27.50. – Es handelt sich um ein kurzes Lehrbuch und zugleich Nachschlagewerk für Ingenieure und technische Physiker, das auch geeignet ist, dem Chemiker, der sich für die chemische Verfahrenstechnik interessiert, eine wertvolle Hilfe zu sein, denn es zeichnet sich durch eine klare und leichtverständliche Darstellung aus. H. MOHLER

*Reduktone, ihre chemischen Eigenschaften und biochemischen Wirkungen.* Par H. VON EULER et H. HASSELQUIEST. 55 pages. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1950. Prix broché DM 6.90. – On pourrait être tenté de considérer une monographie consacrée à un sujet aussi spécialisé que celui des réductones, comme un signe de notre époque caractérisée entre autres par la tendance de consacrer beaucoup de temps et d'efforts à l'étude de problèmes très restreints. Mais les corps dont il s'agit et qui sont caractérisés par leur pouvoir réducteur particulièrement élevé, sont presque tous des ène-diols et possèdent par conséquent le groupement réducteur de l'acide ascorbique – et nous voici plongés dans un chapitre aussi intéressant qu'important de la chimie biologique. C'est à ce titre qu'on ne peut que se féliciter de ce que deux savants particulièrement qualifiés dans ce domaine ont pris la peine de rédiger cette monographie dont la matière est due d'ailleurs en grande partie à l'un des auteurs, le Prof. H. VON EULER. Les chapitres consacrés à la chimie physique des réductones et à leur biochimie montrent l'importance considérable du sujet traité. La lecture de cet ouvrage ne présuppose pas de connaissances très spécialisées dans le domaine de la chimie, elle sera donc profitable non seulement aux chimistes mais encore aux biologistes.

E. CHERBULIEZ

*Qualitative Arzneimittelanalyse.* Par H. MÜHLEMANN et A. BÜRGIN. 285 pages. Editeur Ernst Reinhardt Verlag AG., Bâle 1951. Prix broché fr. 10.–, relié toile fr. 12.50. – Le présent ouvrage est consacré à un chapitre assez particulier du vaste domaine de l'analyse des principes immédiats contenus dans un produit quelconque, celui de la recherche qualitative et de l'identification de corps à action thérapeutique (ou toxique). Les auteurs ont su donner sur un espace relativement restreint des indications claires et concises qui faciliteront certainement aux étudiants en pharmacie (et aux pharmaciens) d'exécuter ce genre d'analyses. – Leur exécution touche pratiquement à tous les domaines de la chimie organique. C'est à ce titre qu'un ouvrage aussi bien fait que celui dont nous parlons, est non seulement d'une grande utilité pour le praticien, mais il offre encore un intérêt très réel au point de vue didactique. Par ailleurs, ses indications sont suffisamment complètes pour que l'extension des procédés décrits à la recherche et à l'identification de médicaments nouveaux – pourvu qu'on puisse se documenter sur leurs propriétés physico-chimiques, n'offrira pas de difficultés. C'est donc un ouvrage très utile que nous devons à MM. MÜHLEMANN et BÜRGIN. E. CHERBULIEZ

*The Physical Chemistry of Dyeing.* Von TH. VICKERSTAFF. 423 Seiten, mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. Oliver & Boyd, London 1950. Ca. Fr. 30.60. – In begeistertem Schwung hat der Autor dieses Buch in sechs Monaten niedergeschrieben. Es ist aber die reife Frucht vieljähriger gründlicher Literaturstudien und eigener Experimentalarbeiten. Es ist auch für den Spezialisten heute nur schwer möglich, aus der Flut der Einzeluntersuchungen über die Färbevorgänge mit ihren sich bisweilen widersprechenden Schlußfolgerungen ein klares Bild über den gegenwärtigen Stand der Erkenntnis zu machen. Hier wird nun m. W. erstmalig der Versuch unternommen, nach straffen, einheitlichen Gesichtspunkten das gesamte Material kritisch zu sichten und den jetzigen Stand der Forschung als zusammenhängendes Ganzes darzustellen. Das Schwergewicht wird auf die Arbeiten der letzten zwanzig Jahre gelegt, wobei die quantitative Untersuchung der Färbevorgänge nach physikalisch-chemischen Methoden im Vordergrund steht. Eigene, zum Teil noch unveröffentlichte Untersuchungen des Verfassers sind mitverarbeitet. Ob man bei ungeklärten Problemen immer sich der Meinung des Verfassers anschließen kann, ist unwesentlich. Wesentlich ist, daß das Problem klar herausgearbeitet ist und somit ein Ausgangspunkt für die weitere Forschung gegeben wird. Die Ausstattung dieses Buches, hinter dem die ICI steht, ist in jeder Hinsicht ganz vorzüglich. Man darf das Werk als eine wirklich hervorragende Leistung bezeichnen. R. WIZINGER

*Färberei- und textilchemische Untersuchungen.* Von P. HEERMANN und A. AGSTER. 8. Auflage. 55 Abbildungen, VI + 438 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, Ganzleinen DM 34.50. – Die 8. Auflage des seit über 40 Jahren best eingeführten Standardwerkes von P. HEERMANN wurde von A. AGSTER völlig neu bearbeitet. Der einleitende allgemeine Teil wurde wesentlich umgestaltet. Die Abschnitte *pH-Messung*, *Viskosität* und *Maßanalyse* sind beträchtlich erweitert. Neu aufgenommen wurden die *Aräometrie* und die *Kolorimetrie*. Die synthetischen Netz-, Wasch- und Dispergiermittel wurden etwas breiter behandelt. Auch die Abschnitte *Enzyme und Fermente* und *Untersuchung von Faserstoffen* sind auf den neuen Stand gebracht. Neu hinzugekommen ist die *Mikroskopische Faseruntersuchung*. Besonders sorgfältig bearbeitet ist der Abschnitt *Faserschädigungen*. Die Methoden zur Bestimmung des Polymerisationsgrades bzw. des Schädigungsfaktors und viele Einzelprüfverfahren sind neu aufgenommen. Es erübrigt sich beinahe, dieses ausgezeichnete Buch erneut zu empfehlen. R. WIZINGER

*Paint and Varnish Production Manual.* Von V. C. BIDLACK und E. W. FASIG. 288 Seiten, mit zahlreichen Abbildungen und drei Farbtafeln. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, Ltd. London 1951. $ 6.50. – Dieses Handbuch wendet sich an alle diejenigen, die in der Fabrikation von Körperfarben und Lacken tätig sind. Es gibt einen Überblick über die modernsten Produktionsmethoden und alle Fragen, die mit der Betriebsführung zusammenhängen. Zweifellos ein sehr nützliches Werk, das von reicher Erfahrung der beiden Verfasser spricht. R. WIZINGER

*Vinyl and Related Polymers.* Von CALVIN E. SCHILDKNECHT. XI + 723 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, New York, und Chapman & Hall, London 1952. Gebunden $ 12.50. – In diesem ausgezeichnet ausgestatteten Buch werden in gründlicher Weise die Vinylpolymeren und -mischpolymeren und verwandte Substanzen behandelt. Besonders eingehend werden solche erörtert, die sich zunehmender Bedeutung als synthetische Kautschuke, Kunststoffe und Faserstoffe erfreuen. Es wird aber auch auf Produkte eingegangen, die nur im Laboratorium in kleinen Mengen hergestellt wurden. Besonders hervorge-

hoben werden die Chemie und Physik der Polymerisation und der Polymeren, die grundlegenden Erfindungen, die synthetischen Methoden sowie die Vorzüge und Beschränkungen bei der Anwendung der einzelnen Produkte. Über 4000 Literaturangaben aus der Zeit von 1835 bis in die zweite Hälfte des Jahres 1951 wurden verarbeitet. Ganz besonders wertvoll sind die Erfahrungen, die der Verfasser auf den Gebieten der Styrolmischpolymerisate, Vinylchloridmischpolymerisate, Acrylfasern und -kunststoffe, Fluorpolymeren, Polyäthyle, Stickstoffvinylpolymeren und durch ionische Reaktionen bei niederen Temperaturen gewonnenen Polymeren selbst gesammelt hat. CH. SCHWEIZER

*Chemische Textilfasern, Filme und Folien.* Herausgegeben von T. PUMMERER. Lieferungen 2 und 3. Je 160 Seiten. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1952. Geheftet je DM 20.–. – Nachdem in der ersten Lieferung die Besprechung der Cellulosekunstfasern noch mit der Chardonnetseide begonnen wurde, werden in den Lieferungen 2 und 3 das Kupferverfahren und das Viscoseverfahren behandelt und mit der Besprechung von Kunstfasern aus dem Essigsäureester der Cellulose begonnen. CH. SCHWEIZER

*Grundriß der Allgemeinen Metallkunde.* Von E. BRANDENBERGER. 318 Seiten, 168 Figuren. Ernst Reinhardt Verlag, Basel 1952. Gebunden Fr. 16.50. – Inhaltsübersicht. Von den Grundlagen der Metallkunde (Einleitung). I. Die Reinmetalle (Struktur der Reinmetalle und ihre Erscheinungsformen; Eigenschaften der Reinmetalle und ihre Beziehungen zu deren Konstitution). II. Legierungen vom Charakter von Substitutionsmischkristallen der Reinmetalle (Strukturelle Kennzeichen der Substitutionsmischkristalle und deren Bedeutung als Randphasen in Mehrstoffsystemen; Eigenschaften von Legierungen vom Typus von Substitutionsmischkristallen der Reinmetalle). III. Legierungen vom Charakter von Einlagerungsmischkristallen. IV. Legierungen vom Charakter intermediärer Kristallarten. V. Chemische Reaktionen an Metallen. – Am besten ist der Zweck des vorliegenden Buches im Vorwort des Verfassers gekennzeichnet: «Der vorliegende ‚Grundriß der Allgemeinen Metallkunde' möchte in erster Linie von den vielfachen Wegen, die zur Metallkunde führen und von ihr ausgehen, einen Begriff geben und ihre besondere Rolle eines Bindegliedes zwischen der Denkart des Ingenieurs und der Betrachtungsweise der Naturwissenschaften aufzeigen.» Die Metallkunde ersetzte erst anfangs dieses Jahrhunderts die früheren empirischen Verfahren in der Metallurgie und ist besonders seit der sprunghaften Entwicklung der Atomphysik zu einer festgefügten Wissenschaft aufgerückt. Einzig ein Fachmann, welcher durch Beruf und Lehrtätigkeit sich dauernd mit diesem Spezialgebiet beschäftigt, ist befähigt, einen klaren Grundriß der Metallkunde zu verfassen. – Durch einfache Überlegung läßt sich die Zahl der möglichen ternären Verbindungen der Metalle untereinander sowie mit Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel und Halogenide, welche häufig in den Legierungen angetroffen werden, mit 240000 angeben, während die quarternären Verbindungsmöglichkeiten 12000000 erreichen. In dieser Unmenge von Möglichkeiten eine klare Gruppierung zu schaffen und die Neigung der einzelnen Metalle zu besonderen Legierungsbildungen zu erläutern, ist ein Hauptverdienst dieser Metallkunde. In klarer, logischer Weise beginnt der Verfasser mit Struktur und Eigenschaften der reinen Metalle. Anschließend behandelt er das wesentlich kompliziertere Gebiet der Substitutionsmischkristalle, wobei er diese nach ihren strukturellen Kennzeichen gruppiert, um dann auf ihre besonderen Eigenschaften einzugehen. Anschließend folgen die Einlagerungsmischkristalle und die intermediären Kristallarten. Abschließend behandelt das Buch noch die chemischen Reaktionen an Metallen, wobei besonders die verschiedenen Korrosionsarten näher beschrieben werden. – Das Fachschrifttum weist nur wenige Werke über Metallkunde auf und bei der raschen Entwicklung ist BRANDENBERGERS Metallkunde, welche den neuesten Stand dieser jungen Wissenschaft wiedergibt, besonders zu begrüßen. In zunehmendem Maße muß die metallverarbeitende Industrie sich der metallkundlichen Erkenntnisse bedienen, um einen werkstoffgerechten Einsatz der Metalle sicherzustellen. Jedem Chemiestudent, ganz besonders aber auch dem in der Metallverarbeitung tätigen Chemiker kann dieses Buch bestens empfohlen werden. Durch die klare, übersichtliche Darstellung, ergänzt durch ausgezeichnete Abbildungen, gibt es einen leicht verständlichen Überblick des an sich schwierigen, weitverzweigten Stoffes. A. VON ZEERLEDER

*Chemische und galvanische Überzüge.* Von H. SILMAN. Deutsche Ausgabe von R. JUSTH und W. HENTSCHEL. 384 Seiten, 131 Abbildungen. Verlag Chemie, Weinheim 1952. Gebunden DM 28.40. – Die stets zunehmende Erkenntnis der Bedeutung des Korrosionsproblemes läßt auch der Frage des Schutzes metallischer Oberflächen erhöhte Aufmerksamkeit zuwenden. Ein großer Teil der Verfahren der Korrosionsbekämpfung bei Metallen und Legierungen besteht nun in der Erzeugung widerstandsfähiger Schutzschichten auf elektrochemischem Wege oder mit Hilfe chemischer Verfahren. Die zur Lösung der Aufgabe des Aufbringens galvanischer Überzüge oder von anorganischen Deckschichten auf chemischem Wege notwendigen Angaben finden sich jedoch zumeist entweder in Lehrbüchern für angewandte Elektrochemie oder in Veröffentlichungen über die Praxis der Galvanotechnik, bzw. in umfangreicheren Werken, wie die 1950 erschienene dritte englische Ausgabe des bekannten Buches *Galvanizing* von H. BABLIK. H. SILMAN hat es sich daher mit der 1948 erschienenen Originalausgabe «Chemical and Electro-plated Finishes. The protective Treatment of Metals» zur Aufgabe gemacht, wohl umfassend, zugleich aber kurz und bündig, eine enge Verknüpfung von Theorie und Praxis dieses Gebietes zu erreichen, also die Eigenschaften eines Lehr- und Handbuches in gedrängter Form zu vereinigen. Dazu wurde gründlich die einschlägige englisch-amerikanische Literatur, insbesondere ab 1937, erfaßt und auch die apparative Entwicklung dieser Zeit berücksichtigt. Die nun erschienene deutsche Ausgabe wurde dazu noch mit der neueren deutschen Literatur vervollständigt. Nach einem Überblick über die Korrosion der Metalle und ihrer Legierungen wird das Entzundern und Beizen, das Polieren sowie das Entfetten und Reinigen behandelt. Daran schließt sich ein Abschnitt über dekorative Überzüge mit schwacher Schutzwirkung, in welchem auch die gebräuchlichen Verfahren der Phosphatierung besprochen werden. 136 Seiten des Buches sind dann dem galvanischen Aufbringen von Überzügen gewidmet. Daran schließt sich ein Abschnitt über die Oberflächenveredlung von Leichtmetallen. Den Schluß bilden die Prüfverfahren für Schutzüberzüge. Inhaltsverzeichnis und Register sind gut und übersichtlich. Das Buch gibt ein gutes Bild des behandelten Gebietes. Es wird beim Studium der Probleme der Oberflächenüberzüge gute Dienste leisten. L. PIATTI

*Kurzes Handbuch der Chemie.* Gesammelt und bearbeitet von W. KOGLIN. Erster Teilband A–Bix. 432 Seiten. Verlag Vandenhoeck & Rupprecht, Göttingen 1951. Subskriptionspreis DM 39.50. – Das Werk erscheint in fünf Bänden im Abstand von jeweils vier bis sechs Monaten, Gesamtumfang etwa 2200 Seiten, und will dem in der Praxis stehenden Chemiker, dem die umfangreichen und vielbändigen Nachschlagewerke nicht unmittelbar zur Hand sind, das für seine Arbeit im Laboratorium und Betrieb notwendige Zahlenmaterial vermitteln. Der erste Band dieses kühnen Werkes liegt vor. Auf kleinem Raum bietet es eine erstaunlich weitgehende Sammlung der wichtigsten chemischen, physikalischen, mathematischen und technischen Zahlenwerte. Die Anordnung der Namen und Daten erfolgt grundsätzlich nach aliphatischen Gesichtspunkten, wobei das Schwergewicht auf der Genfer Nomenklatur liegt. Zur sicheren Orientierung finden aber auch die gewohnten Trivialnamen Berücksichtigung. Zur Hauptsache werden unter den einzelnen Stichwörtern folgende Angaben gebracht: Formel, Molekulargewicht, Farbe, Kristallformen, Kristallsymbole, Siedepunkte, Dampfdrucke, Refraktionszahlen, Wärmezahlen,

Zähigkeitszahlen-Oberflächenspannungen, Löslichkeiten, Ätzwirkungen, spezifische Kennzahlen für Öle, Fette, Wachse usw. Im Handbuch kommt neben französischen und englischen Benennungen eine zweifache deutsche Rechtschreibung (die DUDENsche und die JANSENsche) zur Anwendung. Der erste Band enthält eine wertvolle Einführung in die Nomenklaturbestimmungen, er ist in solidem Leinen gebunden. Das Handbuch erweist sich nicht nur als eine Formelsammlung, sondern darüber hinaus als ein schneller und sicherer Wegweiser durch die weitverzweigte chemische Nomenklatur.

*Chronologische Übersichtstabellen.* Von P. WALDEN. 118 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. Geheftet DM 12.60. – Die vorliegende Schrift bringt die wichtigsten Tatsachen der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart chronologisch geordnet.

*Auftrag und Gegenstand, Methoden und Mittel der Materialprüfung.* Von E. BRANDENBERGER. 61 Seiten. Kommissionsverlag Gebr. Fretz AG., Zürich 1952. Geheftet Fr. 5.–. – Die als Neujahrsblatt der Naturforschenden Gesellschaft Zürich erschienene Abhandlung von Prof. Dr. E. BRANDENBERGER, Direktor der Hauptabteilung B der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, gibt einen sehr instruktiven Einblick in das weitverzweigte Tätigkeitsgebiet dieser Anstalt.

*Das Wasser.* Betrachtungen über seine Verwendung für häusliche und industrielle Zwecke. Von H. BAHLSEN. 144 Seiten. R. Oldenbourg, München 1952. Gebunden DM 15.–. – Der Verfasser betrachtet nicht nur die Einwirkung der mannigfaltigen Heilwässer auf den menschlichen Körper, sondern auch die chemischen und chemisch-physikalischen Reaktionen und geht ebenso auf die Umsetzungen ein, die bei allen mit Wasser in Berührung kommenden Stoffen, vor allen Dingen bei Metallen, eintreten, wie auf die neuesten Forschungserkenntnisse auf dem Gebiet der in Wasser gelösten Spurenelemente. Das Buch gibt den Ingenieuren der verschiedensten Industriezweige wichtige Hinweise für viele Fragen ihrer täglichen Arbeit; sie vermittelt aber auch dem Lebensmittelchemiker, dem Physiker und Mediziner viele Anregungen.

*Organic Syntheses.* An annual publication of satisfactory methods for the preparation of organic chemicals. Vol. 31. By R. S. SCHREIBER. VI + 122 Seiten. Verlag John Wiley & Co., Inc., New York 1951. Gebunden $ 2.75.

*Advances in Catalysis.* Vol. III. By FALKENBURG/KOMAREWSKY/RIDEAL. XI + 360 Seiten. Verlag Academic Press, Inc., New York 1951. $ 7.80.

*Chemistry of Carbon Compounds.* Vol. IA. By E. H. RODD. XXIII + 777 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam 1951. Gebunden hfl. 7.–.

*Thiophene and Its Derivatives.* By H. D. HARTOUGH. XVII + 533 Seiten. Verlag Interscience, New York-London 1952. Gebunden $ 16.50.

*Textbook of Organic Chemistry.* By G. H. RICHTER. Third Edition. VII + 762 Seiten. Verlag John Wiley & Co., Inc., New York 1952. Gebunden $ 6.75.

*Kurs über Betriebsschutz vom 13./14. November 1951.* 122 Seiten. Interkantonale Vereinigung für Arbeitsrecht, Zürich 1952. Geheftet Fr. 5.–. – I. Azetylen, Sauerstoff und Kalziumkarbid. II. Radioaktive Stoffe. III. Die Quarzstaublunge (Silikose).

*Les Engrais. Tendances récentes de la Consommation dans les pays de l'OECE.* 31 pages. Publié par l'Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1952.

## Extraits Referate Relazioni

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

### Allgemeine anorganische Industrien
### Industries inorganiques générales

661.48... *Recenti progressi nel campo dei derivati fluorurati.* J. LICHTENBERGER, Chim. e Ind. *33*, 411–20 (1951). – La fabbricazione del fluoro e dell'acido fluoridrico anidro è entrata oggi nella pratica industriale. Partendo da queste due materie prime si preparano innumerevoli composti fluorurati organici e minerali. Qualcuno di questi composti ha raggiunto attualmente lo stadio di preparazione industriale o semi-industriale. Tra i composti inorganici l'autore ricorda quelli coi metalloidi, come il trifluoruro di cloro, l'esafluoruro di zolfo, il trifluoruro di boro e, tra i composti con i metalli, i numerosi fluoruri semplici o complessi, specialmente adoperati in galvanoplastica, nel decapaggio, in ceramica, per lisciviazione ecc. o anche come agenti di fluorurazione. Nel campo della chimica organica vengono elencati in modo particolareggiato i principali metodi di fluorurazione delle molecole contenenti carbonio, una volta considerati molto delicati. Essi sono: azione diretta del fluoro per sostituire gli atomi di idrogeno o di altri alogeni; azione dell'acido fluoridrico; azione di fluoruri diversi, attivi sia di per sè stessi, sia come catalizzatori delle reazioni sopraindicate (fluoruri di antimonio, di potassio, di calcio, di argento, di cobalto, ecc.). Da ultimo viene esaminata l'utilizzazione sempre maggiore dei derivati fluorurati organici nei seguenti campi: 1° Derivati fluorurati del metano e dell'etano e i più diversi derivati perfluorurati degli idrocarburi; impiegati come fluidi inerti per la refrigerazione, per i motori, come dielettrici, estintori, lubrificanti ecc. 2° Derivati caratterizzati dal gruppo $CF_3$, gruppo a proprietà disattivanti del nucleo aromatico particolarmente energiche ed aventi una stabilità che viene sfruttata, tra l'altro, per la creazione di determinati coloranti solidi. 3° Derivati fluorurati etilenici e loro polimeri, come il «Teflon». 4° Effetti tossici dei derivati fluorurati e loro utilizzazione nella lotta contro gli animali e gli insetti nocivi. C. S.

661.8... *Die chromatographische Reinigung anorganischer Salze mit aktivierter Tonerde.* B. A. J. LISTER, J. Appl. Chem. *2*, 280–3 (1952). – Lösungen von Zink-, Cadmium-, Mangan-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumsalzen sowie von Ammonium- und Natriumwolframaten wurden von Eisen-, Kupfer-, Silber- und Bleispuren in mit aktivierter Tonerde bepackten Kolonnen in einer Passage befreit. In den meisten Fällen konnten in den so behandelten Lösungen weder polarographisch noch photometrisch Spuren der erwähnten Verunreinigungen nachgewiesen werden. C. S.

### Metallurgie / Métallurgie

669.0... *Versuche über die Kaltpreßschweißung von Metallen.* W. HOFMANN und J. RUGE, Z. Metallkde. *43*, 133–7 (1952). – Eine Verschweißung durch Kaltpressen tritt dann ein, wenn sich die Oberflächen durch Verformung so stark nähern, daß atomare Anziehungskräfte, vielleicht auch Diffusionsvorgänge wirksam werden. Die Festigkeit der Preßschweißung steigt daher mit zunehmender Verformung. Der Mindestdruck darf nicht kleiner sein als der Druck bei beginnendem Fließen. Er nimmt bei steigender Temperatur ab. Bei der Verschweißung bei höheren Temperaturen sinkt die Festigkeit, da keine Kaltverfestigung eintritt. Al kann noch bei –150°C verschweißt werden. Die Preßschweißung ist unabhängig von der Verformungsgeschwindigkeit. Es können Überlappt-Flächen und Punktschweißungen und Stumpfschweißverbindungen ausgeführt werden. Bei Al-Legierungen müssen

die durch Bürsten gereinigten Oberflächen innerhalb einiger Stunden verschweißt werden, da nach längerer Zwischenzeit die Festigkeit der Verbindung abnimmt (Oxydbildung).
H. Koller

669.0... *Das Verbinden von Metallen unter sich oder mit anderen Werkstoffen.* K. Meyerhans, Metall (Berlin) 6, 229–40 (1952). – Die heute erhältlichen Bindemittel für Metalle sind entweder Äthoxylinharze (Araldit) oder Phenolharze (Redux, Ardux). Die Reduxverbindung muß unter Druck bei 110–220° gehärtet werden, dabei werden flüchtige Stoffe abgespaltet. Die Araldit verbindung dagegen kann ohne Druck, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur und ohne Abspaltung von Gasen gehärtet werden. Dafür ist die Härtungszeit etwas länger. Es werden die Unterschiede und die daraus resultierenden Vor- und Nachteile in der Anwendung der Araldit- und Reduxbindemittel beschrieben. Beispiele über klebtechnisch richtige Konstruktionen, Vorbereitung der Werkstoffoberflächen, Auftrag des Bindemittels, Reinigungsarbeiten und mechanische Festigkeiten der Verbindungen zeigen, daß solche Bindemittel mit Erfolg bei den verschiedenen Werkstoffen angewandt werden können. H. Koller

669.0... *Metallische Überzüge auf Metall durch Aufdampfen im Vakuum.* L. Holland, Metal Ind. *80*, 351–4 (1952). – Metallische Überzüge (z.B. von Al) auf Metallteilen durch Aufdampfen im Vakuum finden in steigendem Umfang Verwendung u. a. bei der Herstellung von Reflektoren für Fahrzeugscheinwerfer, aber daneben oft auch für dekorative Zwecke. Es wird nun empfohlen, das verhältnismäßig kostspielige Polieren der Metallunterlagen zu umgehen durch Aufbringen eines festhaftenden, glatten Lacküberzuges, der als Träger für den Spiegelbelag dient. Die nach dem Aufdampfverfahren erhaltenen Filme sind sehr dünn (in der Regel weniger als 1 $\mu$), so daß in vielen Fällen ein Schutzüberzug von klarem farblosem Lack am Platz ist zur Verbesserung der mechanischen Widerstandsfähigkeit. A. Koller

669.0... *Eigenschaften von Araldit-Lacküberzügen.* P. A. Dunn, Light Metals *15*, 131–3 (1952). – In Fällen, wo außerordentliche Anforderungen gestellt werden an die chemische Beständigkeit, können Leichtmetallteile durch einen festhaftenden Überzug von ölfreiem säure- und alkalibeständigem Einbrennlack auf Basis von Äthoxylin-Kunstharz – wie sie als «Araldit-Lack» in den Handel kommen – wirksam geschützt werden. Solche Lacküberzüge sind auch in mechanischer Hinsicht sehr widerstandsfähig und die lackierten Bleche lassen sich formen durch Tiefziehen, ohne daß der Schutzüberzug abspringt. Es wird berichtet über Versuche an lackierten Blechproben.
A. Koller

669.71... *Die Reinigung von Aluminium.* Steel *130*, 88–90, 92 (1952). – Es werden drei Arten der Oberflächenreinigung des Aluminiums aufgeführt. Zur Entfettung vor andern Behandlungen werden chlorierte Lösungsmittel (Trichloräthylen) in Dampfform oder in wässeriger Emulsion angewandt. Bei den alkalischen Reinigungsmitteln (Na-Hydroxyd, -Carbonat, -Phosphate) steigt die Ätzwirkung mit zunehmendem *p*H-Wert, dagegen werden mit stärkeren Alkalien feinere Ätzungen erhalten als mit milden. Die Ätzwirkung der Alkalien kann durch Zusatz von Na-Silikaten verzögert werden. Von den Säuren greift Phosphorsäure das Aluminium nicht stark an. Ein wirksames Reinigungsmittel ist 25prozentige Schwefelsäure von 80°C, das auch den Oxydfilm entfernt. Für Punktschweißungen ist eine gute Oberflächenleitfähigkeit nötig, die durch Behandlung in Phosphorsäure-Chromsäure oder in Fluorwasserstoffsäure erreicht wird. Der elektrische Widerstand der Oberflächen wurde nach verschiedenen Behandlungen gemessen. H. Koller

669.71... *Aluminium-Pulver.* H. W. Faisst und O. Günther, Leichtmetall (Singen) 3, 2–13, 15 (1950). – Die Herstellung von Al-Schuppenpulver entwickelte sich aus den Verfahren zur Herstellung von Blattgold und Bronzepulver. Vor dem Kriege erzeugte Deutschland 3,2 Millionen kg Al-Pulver jährlich, 1950 1 Million kg und 1951 wieder 1,75 Millionen kg, wovon die Hälfte exportiert wurde. Die Herstellung geschieht auf trokkenem Wege (Podszus-Hametag-Verfahren) mit Schrotten, Feinmahlen, Sortieren, Polieren, oder auf nassem Wege durch Mahlen unter Zusatz einer Lösung von Stearinsäure und Al-Stearat in Leichtbenzin (Hall-Verfahren), wobei man direkt eine Al-Pigment-Paste erhält. Die Herstellung von atomisiertem Al, Al-Grieß und Granalien geht von geschmolzenem Al aus. Es werden auch die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten des Al-Pulvers als Farbpigment, in der Pyrotechnik, Medizin, Metallurgie, Elektrotechnik und als Sintermaterial beschrieben. H. Koller

669.71... *Aluminium in der chemischen Industrie. Korrosionsverhalten.* R. L. Horst, Chem. Eng. *59*, 300, 302, 304, 306, 308–10, 312–4, 316 (1952). – Rein-Al sowie eine Reihe von Al-Legierungen zeichnen sich aus durch ihre chemische Beständigkeit und finden deshalb ausgedehnte Verwendung zum Bau von Geräten und Apparaten, für Reaktionsgefäße, Wärmeaustauscher usw. für die chemische Industrie. Die Eigenschaften der hauptsächlich in Frage kommenden Al-Werkstoffe und ihr Verhalten gegenüber einer Reihe technisch wichtiger Chemikalien werden besprochen. In einem Anhang ist das Verhalten von Al gegen etwa 100 chemische Stoffe zeichnerisch dargestellt als Gewichtsabnahme in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration.
A. Koller

667.62... *Aluminium-Pulver als Anstrich für Metall und Holz.* P. Urech, Leichtmetall *3*, 14–6 (1950). – Die Schutzwirkung und Widerstandsfähigkeit der Al-Farbe beruht auf der Blättchenstruktur und der mit Stearin und Stearat imprägnierten Oxydhaut. Neben dem Rostschutz wirkt das große Reflexionsvermögen günstig, das eine zu starke Erwärmung, z. B. von Benzintanks, verhindert. Für hitzebeständige Farben werden besondere Bindemittel auf Kunstharzbasis benötigt. Als Anstrich auf Holz dient die Al-Farbe als Konservierungsmittel, Schutz gegen Witterungseinflüsse und als Feuerschutz. Für Dachanstriche werden bituminöse Al-Anstriche verwendet.
H. Koller

## Allgemeine organische Industrien
## Industries organiques générales

661.72... *Acetaldehyd durch Wasserstoffabspaltung aus Äthylalkohol.* J. M. Church und H. K. Joshi, Ind. Eng. Chem. *43*, 1804 bis 1811 (1951). – Sowohl bei der Wasseranlagerung an Acetylen als auch bei der Oxydation von Äthylalkohol zur Gewinnung von Acetaldehyd erhält man ein sehr verdünntes Reaktionsgemisch, wodurch die Abscheidung des Acetaldehydes erschwert wird. Dies ist nicht der Fall bei der Wasserstoffabspaltung aus Äthylalkohol, indem man den Alkoholdampf bei 275 bis 300°C über einen Kupferkatalysator leitet, der 5 % Kobalt und 2 % Chrom als Promotoren enthält:

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

Das Nebenprodukt Wasserstoff weist eine Reinheit von 99 % auf. Die Verluste betragen weniger als 2 % des verarbeiteten Alkohols, indem man neben 88 % Acetaldehyd noch 10 % Äthylacetat erhält. C.S.

662.71/.74... *Vergasung fester Brennstoffe bei hohem Druck.* W. Gumz, Ind. Eng. Chem. *44*, 1071–3 (1952). – Die Vergasung von festen Brennstoffen bei hohem Druck von 20–30 Atm. ermöglicht hohes Fassungsvermögen der Apparaturen, eine gute Brennstoffausnützung, geringen Sauerstoffverbrauch und eine Verminderung der Arbeits- und Betriebskosten. C.S.

662.75... *Ölgasfabrikation.* W. Q. Hull und W. A. Kohlhoff. Ind. Eng. Chem. *44*, 936–48 (1952). – Ebenso wie aus festen Brennstoffen lassen sich auch aus flüssigen Brennstoffen gas-

förmige erhalten. In den USA hat man bereits begonnen, Betriebe, welche andere Brennstoffe und Verfahren verwendeten, auf die Erzeugung von Ölgas umzustellen. Das Brennöl wird mit Dampf versprüht und bei etwa 980–1100°C zur Reaktion gebracht. In ähnlicher Weise wie bei der Kohlenvergasung erhält man als Nebenerzeugnisse chemische Produkte, die etwa 35 % des Umsatzes ausmachen. Die Rohprodukte umfassen Ruß, Teer und Leichtöle. Der Teer wird aufgearbeitet auf Kreosote, Weich- und Hartpech und Rohnaphtalin, während man durch Raffination der Leichtöle Benzol, Toluol, Xylol und Solventnaphta erhält. C.S.

662.75... *Alkohol als Antiklopfmittel in Verbrennungsmotoren.* J.C. Porter und R. Wiebe, Ind. Eng. Chem. *44*, 1098–104 (1952). – Die Einspritzung von Alkohol-Wasser-Gemischen in den Motorenzylinder zur Erhöhung der Octanzahl hat in den letzten Jahren beträchtliche Beachtung gefunden. Um eine Zunahme der Octanzahl von 5–10 zu erzielen, genügt bei den heutigen Motoren auf dem Gebiete der Octanzahlen unter 85 ein Alkohol-Wasser-Gemisch 1 : 1. Es scheint ebenso wirksam zu sein, wie ein 85–100prozentiger Äthylalkohol. Für einen geringen Octanzahlgewinn genügt auch Wasser allein. Wünscht man aber die Octanzahl um 10–30 zu erhöhen, muß man mit den heutigen Maschinen einen 50–100prozentigen Alkohol verwenden, um zu hohe Einspritzungen zu vermeiden. In früheren Arbeiten ist gezeigt worden, daß Methylalkohol für alle praktischen Fälle dem Äthylalkohol ebenbürtig ist, während Isopropylalkohol sich als weniger wirksam erwies. C.S.

665.1/.3 *Fette als Rohmaterial für die chemische Industrie.* H.J. Harwood, Chem. Eng. News *30*, 1282–4 (1952). – Auf den Fettsäuren der Fettindustrie scheint sich heute eine ganze Fettsäurechemie aufbauen zu wollen. Da die Fette zu annähernd 90 % aus Fettsäuren bestehen, kann man auch von einer Fettchemie sprechen. Die Fettsäuren bestehen bekanntlich aus einer Carboxylgruppe mit einem Kohlenwasserstoffschwanz. Die chemischen Umsetzungen, welche an der Carboxylgruppe vorgenommen werden, ergeben Alkylsulfate ($RCH_2OSO_3OH$), Alkylhalogenide ($RCH_2Hal$), Fettsäureoxychloride (RCOCl), einfache Amide ($RCONH_2$), substituierte Amide (RCONHR'), Nitrile (RCN), primäre Amine ($RCH_2NH_2$), sekundäre Amine [$(RCH_2)_2NH$], tertiäre Amine [$RCH_2N = (CH_3)_2$], quaternäre Ammoniumsalze, oberflächenaktive Produkte, Ketone usw. Weniger wichtig sind bisher die Veränderungen an der Kohlenwasserstoffkette geworden. C.S.

665.54... *Schmiermittel von heute und morgen.* P.V. Keyser, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Öst. *6*, 23–7 (1952). – Die Qualität der durch Raffination, Entwachsung und fraktionierte Vakuumdestillation aus Erdöl erhaltenen natürlichen Schmiermittel kann weiterhin durch Zusätze verbessert werden. Die hauptsächlichsten Arten dieser Zusätze sind Oxydationsverhinderer, oberflächenaktive Zusätze, Viskositätsindexverbesserer, Stockpunkterniedriger, Schaumbekämpfungsmittel, Schmierfähigkeitsverbesserer, Verschleißverhinderer, Extremdruckzusätze und Rostinhibitoren. Synthetische Schmiermittel, die sich für Spezialzwecke ganz besonders eignen, die natürlichen Schmiermittel aber im allgemeinen nicht ersetzen können, sind Polyäther, organische Ester, Phosphorsäureester, Silikone, Fluorkohlenstoffverbindungen, halogenisierte Kohlenwasserstoffe, Glykole und ähnliche Verbindungen. C.S.

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

667.2... *Nickelderivate von Azofarbstoffen.* N.M. Mackenzie et al., Ind. Eng. Chem. *44*, 1017–23 (1952). – Ähnlich wie Kupfer bilden auch Eisen, Chrom, Kobalt und Nickel stabile Koordinationsverbindungen mit Azofarbstoffen. C.S.

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

615.32... *Stabilität von Carotinkonzentraten.* H.L. Mitchell et al., Ind. Eng. Chem. *44*, 1123–4 (1952). – Carotinkonzentrate zur Deckung des Vitamin-A-Bedarfes von Tieren kann man durch Lösen extrahierter Pflanzenlipide oder kristallinen Carotins in pflanzlichen oder mineralischen Ölen erhalten. Die Haltbarkeit dieser Konzentrate wird durch Zusatz von oxydationshemmenden Mitteln erhöht. Eine geeignetere Form für die Verabreichung an Tiere erhält man aber, wenn man die extrahierten Pflanzenlipide mit fein gemahlenem, festem Material vermischt. Als solches wurden Soyabohnenmehl, Leinsamenmehl und unveränderte Reiskleie untersucht. Dabei wurde mit Reiskleie auch der größte stabilisierende Effekt festgestellt, ohne daß andere oxydationshemmende Mittel zugesetzt wurden. Der Zusatz eines Petrolätherextraktes von Reiskleie zu den beiden andern Trägern ergab auch eine beträchtliche Erhöhung der Stabilität mit diesen beiden Materialien. Andere untersuchte Antioxydationsmittel ergaben nur eine geringe Stabilitätsverbesserung mit diesen Trägersubstanzen. Das Zumischen zum Futter ist mit den pulverförmigen Produkten bedeutend einfacher als mit öligen Lösungen. C.S.

615.36... *Überlegene Wirkung von Kristallsuspensionen von Testosteronestern im Vergleich zu öligen Lösungen und Emulsionen.* E. Tschopp und R. Meier, Schweiz. med. Wschr. *82*, 593–6 (1952). – Im Vergleich zu öligen Lösungen und wässerigen Emulsionen von Testosteronestern konnte mit Kristallsuspensionen eine überlegene Wirkung erzielt werden. Schon früher wurde festgestellt, daß die Kristallsuspensionen der Steroidhormone eine besonders zweckmäßige Anwendungsform darstellen, weil das wässerige Suspensionsmittel rasch resorbiert wird, so daß die Kristalle als Depot im Gewebe zurückbleiben. Die weiteste und sicherste Wirkungsausbeute wird mit Kristallsuspensionen erzielt, wenn man für die beabsichtigte Wirkung den optimalen Ester und die optimale Kristallgröße auswählt. C.S.

## Kautschuk und Kunststoffe
## Caoutchouc et autres matières plastiques

676.1 + 678.77... *Dehydrogenierung von p-Cymol.* K.A. Kobe und R.T. Romans, Ind. Eng. Chem. *34*, 1755–8 (1951). – Aus dem in der Ablauge von Fichtensulfitzellstoff enthaltenen p-Cymol $CH_3$-$C_6H_4$-$CH=(CH_3)_2$ kann durch katalytische Wasserstoffabspaltung p-$\alpha$-Dimethylstyrol erhalten werden, das durch Mischpolymerisation mit Butadien einen synthetischen Kautschuk ergibt, welcher gegenüber dem Styrol-Butadien-Mischpolymerisat erhöhte Zugfestigkeit aufweisen soll und verschiedene Merkmale des natürlichen Kautschuks aufzuweisen scheint. C.S.

679.57... *Pigmentfarben für weichgemachte Vinylchloridpolymere.* G. Wormald und W.F. Spengeman, Ind. Eng. Chem. *44*, 1104–7 (1952). – Zum Färben von Vinylchloridpolymeren haben sich nur Pigmentfarben bewährt. Außer einigen anorganischen werden auch organische verwendet. Die anorganischen Pigmente sind im allgemeinen beständiger gegenüber Hitze und Licht und neigen auch weniger zum Bluten und Wandern. Unter den organischen Pigmenten haben sich ganz besonders metallkomplexe Phtalocyanine bewährt. Ausgefällte Azofarbstoffe neigen im allgemeinen weniger zum Ausbluten und Wandern als gewöhnliche Azopigmente, auch sind sie in vielen Fällen widerstandsfähiger gegen Licht und Wärme. Metallhaltige Pigmente können für die Entfärbung in Gegenwart von Sulfiden (Pb), schnelle Zerstörung des Vinylchloridpolymeren durch Wärme oder Licht (Fe, Zn) oder ranzigen Geruch des Endproduktes (Mn oder andere Oxydationskatalysatoren enthaltende Pigmente) verantwortlich sein. C.S.

## Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

### Arzneimittel

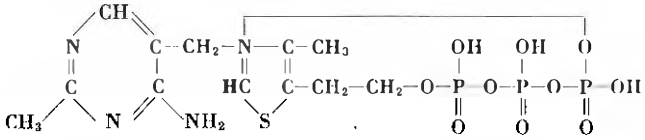
*1. Vitamine und verwandte Stoffe*

*Research Corporation, New York:*

**HP 278404** (P 40). Vitamin A. Man kondensiert 1-(2′, 6′, 6′-Trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-3-methyl-buten-1-al-4 mit einem Alkaliacetylenid, halogeniert das Kondensationsprodukt mit einem Phosphorhalogenid, spaltet aus dem erhaltenen 1-Trimethylcyclohexenyl-3-methyl-4-halogen-hexen-1-in-5 Halogenwasserstoff ab, führt das gebildete Hexadienin in eine Halogenmagnesium- oder Alkaliverbindung über, setzt diese mit Methyl-vinyl-keton um, hydriert im erhaltenen 1-Trimethylcyclohexenyl-3,7-dimethyl-7-oxy-nonatrien-1,3,8-in-5 die Dreifachbindung zur Doppelbindung, behandelt mit einem Phosphorhalogenid und anschließend mit einem Alkalisalz einer Fettsäure und verseift den entstandenen Vitamin-A-Ester.

*Usines Chimiques des Laboratoires Français, Paris:*

**HP 278133** (P 47). Triphosphorsäureester des Aneurins mit starker Cocarboxylasewirkung der Formel



Man setzt Aneurin mit Phosphorsäure um und isoliert den Ester mit Hilfe von Styphninsäure aus dem Reaktionsgemisch.

*American Cyanamid Company, New York:*

**HP 278132** (P 46). Folsäure. Man erhitzt 2-Amino-4-oxy-6-oxymethyl-pteridin mit einem Salz der p-Amino-benzoyl-glutaminsäure und läßt auf das Reaktionsprodukt eine Mineralsäure einwirken.

**HP 279769** (P 47). Pteroinsäure. Umsetzung von 2, 4, 5-Triamino-6-oxy-pyrimidin mit einer N-Acyl-N-($\beta$,$\beta$,$\gamma$-trihalogen-propyl)-p-amino-benzoesäure.

*Dr. A. Wander AG., Bern:*

**HP 278937** (49). 7-Dehydro-cholesterin. Man setzt einen 7-Halogen-cholesterinester in zweiphasiger Mischung mit einem halogenwasserstoffbindenden Stoff um, der nur in Gegenwart einer starken Mineralsäure basischen Charakter zeigt (z. B. mit einem Säureamid oder einem Betain).

*2. Hormone und verwandte Stoffe*

*N. V. Organon, Oss (Niederlande):*

**HP 280316** (42). 11-Dehydro-corticosteron-acetat. Halogenierung von 21-Acetoxy-pregnan-3,11,20-trion und Abspaltung von Halogenwasserstoff.

*Ayerst, McKenna & Harrison Limited, St. Laurent (Kanada):*

**HP 279464** (P 48). Saurer Schwefelsäureester des Equilins; wasserlöslich.

*3. Antiparasitika*

a) Sulfonamide

*Spofa, Spojené farmaceutické závody, národní podnik, Prag:*

**HP 280034** (P 48). Kondensationsprodukt aus p-Aminobenzolsulfonyl-harnstoff und Formaldehyd.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 280035** (49). An der p-Amino-Gruppe durch zwei Propoxymethyl-Reste substituiertes 2-Sulfanilamido-pyrimidin. Umsetzung von 2-Sulfanilamido-pyrimidin mit Formaldehyd und Propanol.

b) Derivate der p-Amino-salicylsäure

*Chemische Fabrik Gedeon Richter AG., Budapest:*

**HP 279774** (P 48). Propylester der p-Amino-salicylsäure; besonders starke tuberkulostatische Wirkung.

*Aktiengesellschaft vormals B. Siegfried, Zofingen:*

**HP 278408** (49). Acylderivate der p-Amino-salicylsäure, die im Acylrest eine Cyclopentyl- oder Cyclopentenylgruppe enthalten.

c) Verschiedene

*Dr. A. Wander AG., Bern:*

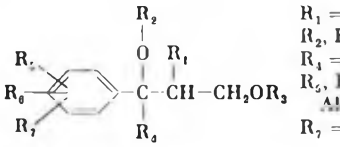
**HP 278134** (49). p-Alkylureido-benzalthiosemicarbazone; tuberkulostatisch wirksam. Einwirkung von Alkylestern der Isocyansäure auf p-Amino-benzalthiosemicarbazone.

*Ernst A. H. Friedheim, New York:*

**HP 278407** (P 48). Verbindung aus 1 Atom Gold und zwei Molekülen 2,3-Dimercapto-propanol.

*Parke, Davis & Company, Detroit:*

**HP 278776** (P 48). Verbindungen der Formel



$R_1$ = -$NH_2$, -$NO_2$ oder Acylamino
$R_2$, $R_3$ = H oder Acyl
$R_4$ = H oder Alkyl
$R_5$, $R_6$ = H, Halogen, Alkyl, Alkyloxy
$R_7$ = H oder -$NO_2$

Bakteriostatisch wirksam.

*Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia:*

**HP 279099** (P 48). Wässerige Lösung von Tyrothricin, enthaltend Cetyl-dimethyl-äthyl-ammoniumbromid als Lösungsvermittler.

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**HP 279101** (P 48). $N_1$-p-Chlor-phenyl-$N_5$-isopropyl-biguanid; Antimalariamittel. Einwirkung von Ammoniak auf 1-p-Chlor-phenyl-5-isopropyl-4-äthyl-isodithiobiuret.

*Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:*

**HP 281275** (P 48). $N_1$-p-Chlor-phenyl-$N_5$-isopropyl-biguanid. Isomerisierung des Salzes aus p-Chlor-phenylcyanamid und Isopropylguanidin.

*Aristopharm Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 279462** (48). 2,2′-Diacetoxy-5,5′-dichlor-diphenylsulfid; gegen durch pathogene Pilze hervorgerufene Krankheiten wirksam.

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

**HP 279107/8** (49). m-Allyloxy-phenylisothiocyanat; Wurmmittel. Umsetzung von m-Allyloxy-anilin mit Thiophosgen bzw. Umsetzung von m-Amino-phenol mit Thiophosgen und Einwirkung eines Allylhalogenids.

**HP 279109** (49). m-Propyloxy-phenylisothiocyanat; Wurmmittel. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und einer Base auf m-Propyloxy-anilin, Kondensation des gebildeten m-Propyloxy-phenyl-dithiocarbamats mit Chlorameisensäureester und thermische Zerlegung des Kondensationsproduktes.

*4. Auf das Nervensystem wirkende Mittel*

a) Barbitursäurederivate

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

**HP 279105** (49). Verbindungen der Phenyl-äthyl-barbitursäure mit 1-Phenyl-2-amino-propan und seinen in der Aminogruppe und/oder in m- bzw. p-Stellung des Phenylrests durch Methylgruppen substituierten Abkömmlingen; die Toxizität und die schlafmachende Wirkung der Phenyl-äthyl-barbitursäure ist herabgesetzt, daher als Antiepileptika geeignet.

*Eli Lilly and Company, Indianapolis:*

**HP 280319-21** (P 48 bzw. 49). Spiro-cyclopenton-(1),5′-thiobarbitursäuren, worin der Cyclopentanring in 2- und 5-Stellung und außerdem allenfalls in 3-Stellung durch niedere Alkylreste substituiert ist. Kondensation von Dialkyl- bzw. Trialkyl-cyclopentan-1, 1-dicarbonsäureestern mit Thioharnstoff.

b) Morphinanderivate

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

**HP 279776** (49). N-Methyl-morphinan sowie in 3- und allenfalls in 2- oder 4-Stellung durch eine oder zwei Oxy- oder Alkoxygruppen substituierte Abkömmlinge; Analgetika. Man läßt auf 5,6,7,8-Tetrahydro-isochinolin Natriumamid einwirken, ersetzt im gebildeten 1-Amino-tetrahydro-isochinolin die Aminogruppe nacheinander durch Brom und Lithium, setzt die Lithiumverbindung mit Benzaldehyd (allenfalls in 3- und/oder 4-Stellung durch -OH oder -O-Alkyl substituiert) um, ersetzt in dem gebildeten 1-(α-Oxy-benzyl)-tetrahydro-isochinolin die α-Oxygruppe durch Wasserstoff, setzt das Benzyl-tetrahydroisochinolin mit einem Methylhalogenid um, hydriert zum 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroisochinolinderivat und zyklisiert dieses.

**HP 280674** (49). N-Methyl-morphinan und im aromatischen Ring durch eine oder zwei Oxy-, Methoxy- oder Acetoxygruppen substituierte Abkömmlinge; Analgetika. Man kondensiert Cyclohexen-(1)-yl-äthylamin mit Phenylessigsäure (allenfalls substituiert), zyklisiert das erhaltene Phenylessigsäurecyclohexenyläthyl-amid zum Benzyl-3,4,5,6,7,8-hexahydroisochinolin, führt dieses in das N-Methyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-derivat über (durch Einwirkung von Halogenmethyl und anschließende Hydrierung; durch Hydrierung, Einwirkung von Formaldehyd und Reduktion; oder durch Einwirkung von Ameisensäureester und $LiAlH_4$) und erwärmt letzteres mit einem sauren zyklisierenden Mittel.

c) Antipyrinderivate

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

**HP 279106** (P 49). Verbindung der Gentisinsäure mit 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-isopropyl-pyrazolon; antipyretisch und antirheumatisch wirksam.

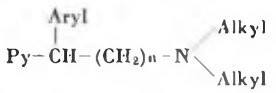
*Luxema, Société Anonyme (Société holding Luxembourgeoise à forme de société anonyme), Luxembourg:*

**HP 280974** (P 48). 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-formyl-5-pyrazolon (4-Formyl-antipyrin). Zersetzung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-(β, β, β-trihalogen-α-oxy-äthyl)-5-pyrazolon durch Erhitzen in Gegenwart einer Lösung einer organischen Base.

d) Antihistaminika

*Schering Corporation, Bloomfield (USA):*

**HP 278775** (P 47). Tertiäre Amine der Formel




(Py = Pyridyl, n = 2,3 oder 4)

Durch Kondensation von Py-$CH_2$-Aryl mit einem Dialkylaminoalkylhalogenid.

*Dr. Michael Erlenbach und Dr. Adolf Sieglitz, Frankfurt am Main-Höchst:*

**HP 278777** (P 48). 1-Phenyl-1-pyridyl-(2')-3-dimethylamino-propan. Umsetzung von Phenyl-pyridyl-acetonitril mit β-Halogenäthyl-dimethylamin in Gegenwart eines halogenwasserstoffabspaltenden Mittels und Einwirkung eines Organomagnesiumhalogenids.

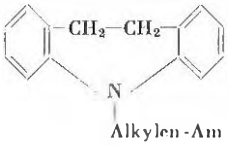
**HP 280676** (P 48). 1-α-Furyl-1-phenyl-3-dimethylamino-propan. Anlagerung eines Phenylmagnesiumhalogenids an α-Cyan-β-furyl-acrylsäureester. Zerlegung des Anlagerungsproduktes mit verdünnter Säure, Verseifung und Decarboxylierung des erhaltenen α-Cyan-β-furyl-β-phenyl-propionsäureesters, Hydrierung des gebildeten β-Furyl-β-phenyl-propionitrils und Reduktion des Amins in Gegenwart von Formaldehyd.

*William R. Warner & Co., Inc., New York:*

**HP 279770** (P 47). N,N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-(thienyl-2-methyl)-äthylendiamin. Man läßt ein Thienyl-2-methylhalogenid, Anilin und ein Dimethylamino-äthylhalogenid aufeinander einwirken.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

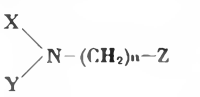
**HP 279775** (49). Basische Derivate des Iminodibenzyls der Formel




worin Alkylen 2–6 C-Atome enthält und Am einen niedrigmolekularen Dialkylaminorest oder einen Piperidino-, Pyrrolidino- oder Morpholinorest bedeutet. Umsetzung von Iminodibenzyl mit einem reaktionsfähigen Ester eines Alkohols der Formel HO-Alkylen-Am.

*Badische Anilin- & Soda-Fabriken (I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»), Ludwigshafen a. Rh.:*

**HP 280677** (P 48). Verbindungen der Formel




X, Y = einkernige aromatische oder araliphatische Reste,
Z = heterozyklischer Rest,
n = mindestens 2.

c) Verschiedene

*Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:*

**HP 278409** (49). Mono- und Dialkylaminoalkylamide von Alkyloxybenzoesäuren (die beiden Alkylgruppen können auch mit dem Aminostickstoff einen heterozyklischen Ring bilden); Lokalanästhetika.

*EGEMA Société à résponsabilité limitée, Paris:*

**HP 279110** (P 46). Morpholinsalicylat.

*C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim/Rhein:*

**HP 279777** (P 48). 2-(3',4'-Dioxy-phenyl)-morpholin; adrenalinartige Wirkung. Durch Ringschluß aus einem Salz des 1-(3',4'-Dioxy-phenyl)-1-oxy-2-äthanolamino-äthans.

*Prof. Dr. P. Casparis, Muri bei Bern:*

**HP 280675** (49). Morphin-6-glycoside; erweiterte therapeutische Breite gegenüber Morphin. Man setzt in 3-Stellung acyliertes Morphin mit einer Acetohalogenose in Gegenwart eines halogenwasserstoffbindenden Mittels um und verseift das Reaktionsprodukt.

5. *Auf die Kreislauforgane wirkende Mittel*

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**HP 278405** (P 47). 3-Methyl-phenoxy-acetamidin; stimuliert den Herzmuskel. Umsetzung eines Derivates der 3-Methyl-phenoxy-essigsäure (Imidoäther, Thioimidoäther, Amid, Thioamid oder Nitril) mit Ammoniak oder einem Ammoniumsalz.

*Spofa, Spojené farmaceutické závody, narodní podnik, Prag:*

**HP 278779** und **279771-3** (P 44). Bis-oxycumarinyl-essigsäure-methyl-,-n-propyl-,-isopropyl- und -isobutylester; gerinnungshemmend. Kondensation von Benzotetronsäure mit dem entsprechenden Glyoxylsäureester.

**HP 280322** (P 48). Ester der Bis-(4-oxy-cumarinyl)-essigsäure. Einwirkung von Alkoholen auf das Lakton der Bis-(4-oxy-cumarinyl)-essigsäure.

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

**HP 279100** (P 48). Saures Tartrat des Pyridyl-3-carbinols; gefäßerweiternd.

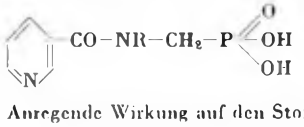
6. *Verschiedenes*

*Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:*

**HP 278406** (P 48). 1-Ätylsulfonyl-4-äthyl-piperazin; gegen traumatische und hämorrhagische Schockzustände. Kondensation eines Äthylsulfohalogenids mit Äthylpiperazin.

*Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:*

**HP 278780** und **279104** (49). Verbindungen der Formel




(R = H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl)

Anregende Wirkung auf den Stoffwechsel. Einwirkung von Nicotinsäure oder eines Derivates davon auf Aminomethylphosphonsäure oder Umsetzung von Nicotinsäure-oxymethylamid mit einem Phosphortrihalogenid.

**HP 279102** (49). 2-Carboxymethylamino-6-oxy-triazolo-(4',5': 4,5)-pyrimidin; beeinflußt das Zellwachstum. Umsetzung von 2-Amino-6-oxy-triazolopyrimidin z.B. mit Halogenessigsäure.

*Sharp & Dohme Inc., Philadelphia:*

**HP 278778** (P 49). p-Carboxy-benzol-sulfonyl-di-n-propylamid; hemmt die Ausscheidung des Penicillins durch die Nierentubuli.

W. Hemmeler

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

CHIMIA

Volumen 6 Fasc. 9 1952 201 - 228

# Über die Anwenduug von radioaktiven Indikatoreu

Vortrag, gehalten anläßlich der 2. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau a. B. am 24. Juni 1952

Von G. von Hevesy, Stockholm

## Einleitung

Unterschiede in den Eigenschaften der einzelnen Atom- und Molekülarten bilden die Grundlage der chemischen Forschung. Bis vor wenigen Jahrzehnten hat die Vorgeschichte der Atome und Moleküle, mit denen er operiert, den Chemiker kaum interessiert. Ob der Alkohol, wenn er nur rein war, durch Gärung oder Synthese entstanden ist, oder seine Kohlensäure aus einem Carbonat durch Einwirkung von Mineralsäuren oder aus einem Naturgemisch hergestellt wurde, war ohne Belang für ihn. Die Entwicklung der letzten Jahrzehnte zeigte jedoch, daß die Verfolgung der Vorgeschichte der Atome und Moleküle von sehr großem Interesse sein kann.

Wie das ja oft der Fall ist, traten auch hier Probleme erst in den Vordergrund, nachdem Methoden zu ihrer Lösung gefunden worden waren.

Durch Entwicklung der Methode der radioaktiven Indikatoren wurde es möglich, Atome und auch Moleküle zu kennzeichnen und ihren Weg im Laufe der chemischen Reaktion wie auch im Tierkörper oder in der Pflanze zu verfolgen. Es konnte nunmehr festgestellt werden, welcher Molekülart diese Atome, die eine bestimmte Stelle in einem organischen Molekül einnehmen, zu früheren Zeitpunkten angehörten, zu welchen Zeitpunkten und in welcher Form diese Atome (Moleküle), die im Urin auftreten, dem Organismus einverleibt worden sind, ob die Phosphoratome einer Pflanze aus dem Nährboden oder dem diesem zugesetzten Kunstdünger herrühren, und dergleichen.

Durch die Eröffnung dieser Möglichkeiten wurde das historische Interesse des Chemikers an der Vorgeschichte seiner Atome und Moleküle geweckt.

## Messung der Selbstdiffusion

Der berühmte schottische Physiker Maxwell stand in den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts vor der Aufgabe, die spontane Vermischungsgeschwindigkeit von Sauerstoff und Stickstoff, d. h. die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in Stickstoff, zu berechnen. Um die Rechenaufgabe zu erleichtern, machte er die Annahme, daß sowohl die Maße wie der Durchmesser der Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle identisch seien. Das vereinfachte Problem war jetzt, die spontane Vermischungsgeschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle, die «Selbstdiffusion», im Sauerstoff zu berechnen. Für Maxwell war der Begriff der Selbstdiffusion lediglich eine Rechengröße. Nach der Einführung der Methode der radioaktiven Indikatoren wurde man jedoch darauf aufmerksam, daß die Messung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit, die nunmehr möglich wurde, ein großes Interesse bietet. An gasförmigen Substanzen ausgeführte Selbstdiffusionsversuche haben zwar keine Aufklärungen von wesentlicher Bedeutung gebracht, da die Geschwindigkeit, mit der ein Sauerstoffisotop in ein anderes diffundiert, nicht sehr verschieden ist von der Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff in Stickstoff diffundiert. Dasselbe gilt für die Untersuchung der Diffusion im flüssigen Zustand, die Selbstdiffusion im Wasser, deren Messung jetzt dadurch ermöglicht wurde, daß man die Diffusionsgeschwindigkeit von verdünntem schwerem Wasser in gewöhnlichem Wasser maß; sie unterscheidet sich nicht wesentlich von der des Wasserstoffperoxyds in Wasser, die ja seit langem bekannt ist. Die Verfolgung der Selbstdiffusion in festen Körpern hat jedoch wesentlich dazu beigetragen, unsere Erkenntnisse des festen Zustandes, die im Laufe der letzten Jahrzehnte außerordentlich große Fortschritte gemacht haben, zu erweitern. Die Atome eines festen Körpers sind um so stärker an ihre Plätze verankert, je regelmäßiger sie angeordnet sind. Löst man im festen Blei kleine Mengen eines Mischkristall bildenden Elementes, z. B. Thallium, auf, so werden sie eine wesentlich größere Beweglichkeit aufweisen als die Bleiatome in festem Blei. Die Messung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit im festen Zustand läßt sich deshalb durch eine Messung der Diffusionsgeschwindigkeit der Atome eines nahe beschlechteten Elementes nicht ersetzen. Mit Groh haben wir bereits während des Ersten Weltkrieges Versuche angestellt, die die Messung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in festem Blei durch Verfolgung der Eindringungsgeschwindigkeit des Bleiisotopes Radium D in Blei bezweckten. Zu genauen Werten dieser Größe führten jedoch erst Versuche, die wir mit Seith in Freiburg (1928) ausgeführt haben. Radioaktive Atome, die energiereiche Partikel abgeben, erleiden einen Rückstoß ebenso wie ein Gewehr nach abgegebenem Schusse. Die radioaktiven Rückstoßprodukte sind positiv geladen und können an einer negativen Oberfläche aufgefangen werden. Ihr Nachweis ist, da sie radioaktiv sind, äußerst einfach. Kondensiert man Atome eines radioaktiven Bleiisotopes an einer Bleioberfläche, so gibt die zunächst positiv geladene Fläche Rückstoßteilchen ab, die an einer negativ geladenen Fläche aufgefangen werden können. Findet jedoch ein

Platzwechsel der an der Oberfläche angebrachten radioaktiven Bleiatome mit den darunterliegenden nichtradioaktiven statt, also eine Selbstdiffusion von Blei, und werden die radioaktiven Atome in eine Tiefe von nur wenigen hundert Atomschichten gebracht, so vermögen die Rückstoßteile das Metall nicht mehr zu verlassen, da ja ihre Reichweite äußerst kurz ist. Das Auffangen von Rückstoßteilchen an der negativ aufgeladenen benachbarten Fläche gelingt nicht mehr. Aus der Abnahme der Rückstoßausbeute mit der Zeit konnten wir die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit berechnen. Diese Untersuchungen umfaßten auch die Messung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in festen Bleisalzen, wie z. B. in festem Bleichlorid. In den darauffolgenden Jahren haben SEITH und auch andere Forscher unsere Kenntnisse über den festen Zustand durch Selbstdiffusionsuntersuchungen wesentlich erweitert, wie das u. a. aus den Vorträgen der in diesem Monate in Gotenburg stattgefundenen internationalen Tagung über die Reaktionsfähigkeit der festen Körper hervorging. Diese Vorträge zeigen deutlich, daß die Messung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit eine der wichtigsten Methoden der Erforschung der Reaktionsfähigkeit fester Körper bildet.

### Die ersten Anwendungen

Die Anwendung des radioaktiven Bleies als Indikator in der Ermittlung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in Blei war eine der frühen Anwendungen der radioaktiven Indikatoren. Ihre erste Anwendung war die Bestimmung der Löslichkeit von Bleisulfid und anderen schwerlöslichen Salzen. Wir haben zu Beginn von 1913 mit PANETH einer kleinen bekannten Menge von Bleinitrat eine unsichtbare Menge von Radium D bekannter Aktivität, das aus einst Radiumemanation enthaltenden Glasröhren genommen wurde, zugesetzt und das nunmehr markierte Blei als Sulfid gefällt. Nach erfolgter Sättigung des Wassers mit Bleisulfid wurde das Filtrat eingedampft, dessen Radioaktivität gemessen, woraus sich unmittelbar die Löslichkeit des Sulfids in Wasser ergab. Dieser Bestimmung folgten zahlreiche Untersuchungen auf dem Gebiete der Elektrochemie; unter diesen der Nachweis, daß das NERNSTsche Gesetz der Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Ionenkonzentration auch bei äußerst weitgehender Verdünnung anwendbar ist. Einige Jahre später erfolgte u. a. PANETHS Nachweis der Existenz des flüchtigen Blei- und Wismutwasserstoffs wie auch der der Existenz freier Radikale, eine Entdeckung von großer Tragweite.

### Anwendung in der analytischen Chemie

Die erste Anwendung radioaktiver Indikatoren in der analytischen Chemie erfolgte erst wesentlich später. Ende der zwanziger Jahre waren wir am Freiburger Physikalisch-Chemischen Institut mit der Ermittlung der Häufigkeit der Elemente beschäftigt. Prof. SCHNEIDERHÖHN stellte uns freundlicherweise seine äußerst reichhaltige Gesteinssammlung zur Verfügung, und unter anderem sollte der Bleigehalt von Gesteinsproben bestimmt werden. Es handelte sich um einen sehr geringen Bleigehalt. Um uns zu vergewissern, daß wir diesen quantitativ erfaßt hatten, führten wir mit HOBBI eine Analysenkontrolle mit radioaktivem Blei als Indikator durch. Wir setzten der Schmelze der zu untersuchenden Gesteine eine unwägbare Menge Radium D von bekannter Radioaktivität zu, fällten nach Zusatz von Silbernitrat das vorhandene Silber und Blei als Sulfid, schieden das letztgenannte Element als Superoxyd anodisch ab und bestimmten dessen Gewicht und Radioaktivität. Im Falle einer quantitativen Erfassung des gesamten in dem Gestein vorhandenen Bleies sollten wir die gesamte zugesetzte Radioaktivität an der Anode vorfinden. Sollte nur die Hälfte vorhanden sein, so hatten wir die Bleianalyse nur mit einer 50prozentigen Ausbeute ausgeführt. Wie aus den Zahlen der Tab. 1 hervorgeht, war unsere Isolierung des Bleigehaltes der Basaltprobe eine quantitative, nicht dagegen die der Granitproben, wo wir, wie es die radioaktive Kontrolle anzeigte, nur 53% des vorhandenen Bleies erfaßt hatten und entsprechend dem festgestellten Bleigehalt mit 0,53 zu dividieren hatten, um zum Werte des Bleigehaltes des Gesteines zu gelangen. Die Durchführung dieser Analysenkontrolle ist äußerst einfach und führt zu völlig zuverlässigen Ergebnissen.

Eine Variation der geschilderten Analysenkontrolle ist die Zugabe von z. B. 10 mg markiertem Blei, das eine Radioaktivität von 1000 relativen Einheiten aufweist, zur Schmelze und, nachdem eine gleichmäßige Vermischung des zugesetzten Bleies mit der Schmelze erfolgt ist, die Isolierung von z. B. 1 mg Blei. Wenn dieses mg 100 relative Aktivitätseinheiten aufweist, so erhielt die Schmelze keine nachweisbaren Bleimengen. Sollte dagegen z. B. je 1 mg Blei im Gestein und in der Schmelze vorhanden gewesen sein, so hätte diese Bleimenge eine «Verdünnung» der zugesetzten Radioaktivität bewirkt, und das isolierte mg Blei sollte nur eine Radioaktivität von 91 Einheiten aufweisen.

Diese Methode der «Isotopenverdünnung» ist zum Nachweis der sehr geringen Bleimengen, die in den Gesteinen vorhanden sind, wenig geeignet. Sie fand jedoch eine weitgehende Anwendung in den quantitativen Analysen von Mischungen organischer Substanzen. Sie wurde zuerst zur Bestimmung des Leucingehaltes von Hämoglobin von USSING (1939) bzw. zur Bestimmung der Organe der Ratte von SCHOENHEIMER und Mitarbeitern (1939) angewandt, die der eine unbekannte Leucinmenge enthaltenden Lösung schweren Wasserstoff enthaltendes Leucin, «Deuterioleucin», von bekanntem Deuteriumgehalt zusetzten und aus dem verminderten Deuteriumgehalt der isolierten Leucinfraktion auf die Menge der in der Hämoglobinlösung bzw. in den Organlösungen ursprünglich vorhandenen Leucinmenge schließen konnten. Tab. 2 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung des Palmitinsäuregehaltes des aus dem Ratten-

*Tab. 1.* Bestimmung des Bleigehalts von Gesteinen mit Hilfe von radioaktivem Blei (Radium D) als Indikator

| Gesteinsart | Anzahl der Einzelgesteine in der Mischung | Einwaage g | Anodisch gefundene Bleimenge, g Metall je g Gestein | Kolorimetrische Kontrolle der Bleimenge | Wiedergefundene Radioaktivität des zugesetzten Indikators in % | Bleigehalt des Gesteins, korrigiert auf Grund des Indikatorbefundes |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dunit Jackson Co., North Carolina . . . | 1 | 34,6180 | $32 \cdot 10^{-6}$ | $30 \cdot 10^{-6}$ | 71 | $42 \cdot 10^{-6}$ |
| Lherzolit Baltimore, Maryland . . . . . | 1 | 24,6817 | $15 \cdot 10^{-6}$ | $13 \cdot 10^{-6}$ | 69 | $19 \cdot 10^{-6}$ |
| Granite (sehr verschiedener Herkunft) . . . | 58 | 48,0611 | $18 \cdot 10^{-6}$ | $16 \cdot 10^{-6}$ | 53 | $30 \cdot 10^{-6}$ |
| Basalt Giant's Causeway . . . . . | 1 | 28,0984 | $4 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ | 100 | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| Kimberlit Dutoitspan-Bergwerk . . . . . | 1 | 33,0458 | $12 \cdot 10^{-6}$ | $11 \cdot 10^{-6}$ | 69 | $16 \cdot 10^{-6}$ |
| Amphibolit Wesselton-Bergwerk, Südafrika . . | 1 | 28,9050 | $10 \cdot 10^{-6}$ | $11 \cdot 10^{-6}$ | 73 | $15 \cdot 10^{-6}$ |
| Shonkinit . . . . . | 2 | 32,3218 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $7 \cdot 10^{-6}$ | 70 | $10 \cdot 10^{-6}$ |
| Kaliumgranite und Kaliumsyenite . . | 24 | 35,6243 | $12 \cdot 10^{-6}$ | $12 \cdot 10^{-6}$ | 86 | $14 \cdot 10^{-6}$ |
| Essexite und ähnliche Gesteine . . . | 40 | 32,6559 | $7 \cdot 10^{-6}$ | $8 \cdot 10^{-6}$ | 80 | $10 \cdot 10^{-6}$ |
| Natriumgranite und Natriumsyenite . | 26 | 33,1848 | $9 \cdot 10^{-6}$ | $8 \cdot 10^{-6}$ | 73 | $11 \cdot 10^{-6}$ |
| Gabbros und ähnliche Gesteine . . . | 67 | 33,6322 | $4 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ | 80 | $5 \cdot 10^{-6}$ |

körper isolierten Fettsäuregemisches, die von RITTERBERG und FOSTER durchgeführt worden ist.

*Tab. 2.* Bestimmung des Palmitinsäuregehaltes des aus dem Rattenkörper isolierten Fettsäuregemisches mit Hilfe der Isotopverdünnungsmethode

| Gewicht der untersuchten Proben | Zugesetzte g Deutero-palmitinsäure (D-Gehalt 21,5 %) | Deuteriumgehalt der isolierten ca. 200 mg Palmitinsäure in % | Berechneter prozentualer Palmitinsäuregehalt des Fettsäuregemisches |
|---|---|---|---|
| 14,641 | 0,2163 | 1,28 | 23,4 |
| 14,135 | 0,1757 | 1,18 | 22,9 |

Es sind zahlreiche Modifikationen dieser Methode, der in der organischen Analyse eine große Bedeutung zukommt, vorgeschlagen worden.

Vor etwa fünfzehn Jahren wandte sich Prof. ROLLA mit dem Wunsche an uns, wir möchten auf röntgenspektroskopischem Wege ermitteln, wie viel Europium in den verschiedenen Gadoliniumproben, die er bei der Darstellung von Kilogrammen der seltenen Erde Gadolinium in Florenz erhalten hatte, noch vorhanden sei. Wir versuchten mit HILDE LEVI die Frage mit Hilfe einer radioaktiven Methode zu beantworten und bestrahlten zu diesem Zwecke die Gadoliniumoxydproben mit langsamen Neutronen, die ein Gemisch von Radium und Beryllium aussendet. Ist im Gadolinium Europium vorhanden, so absorbiert ein geringer Bruchteil der Europiumkerne je ein Neutron, und die Masse des Europiumatoms steigt von 152 auf 153. Nun ist das entstandene Europium 153 radioaktiv; es zerfällt mit einer Halbwertzeit von 9,2 Stunden unter Aussendung von $\beta$-Strahlen, die leicht quantitativ nachgewiesen werden können. Die erzwungene Aktivität der bestrahlten Gadoliniumprobe bildet ein quantitatives Maß des Europiumgehaltes des Präparates. Aus Tab. 3 ist die erzwungene Radioaktivität einiger der untersuchten Gadoliniumoxydproben ersichtlich, wie auch die einer 2prozentigen «Standardprobe», die wir durch Zumischung von reinem $Eu_2O_3$ zu reinem $Gd_2O_3$ erhalten haben. Es ist aus der Tabelle ersichtlich, daß die beste untersuchte Probe 0,40 % Eu enthielt.

*Tab. 3.* Bestimmung des Europiumgehaltes von Gadoliniumoxydproben mit Hilfe der durch Neutronenbestrahlung erzeugten Radioaktivität des Europiums

| Probe | Aktivität Stöße in der Minute | Prozentualer Europiumgehalt |
|---|---|---|
| Standardprobe . . . . | 125 | 2,0 |
| Analysenprobe 1 . . . | 60 | 0,80 |
| Analysenprobe 2 . . . | 60 | 0,80 |
| Analysenprobe 3 . . . | 30 | 0,48 |
| Analysenprobe 4 . . . | 25 | 0,40 |

Diese Methode der chemischen Analyse auf Grund der in der Probe *in situ* erzwungenen Radioaktivität hat in den letzten Jahren eine weitgehende Anwendung gefunden. Während uns als Neutronquelle nur ein Gemisch von 600 mg Radium mit einigen Gramm von Beryllium zur Verfügung stand, kann heute die Aktivierung von

Analysenproben im Uranreaktor erfolgen, der einen Neutronenstrom von damals ungeahnter Intensität aussendet. Man kann sich kaum eine einfachere Analysenmethode vorstellen, die ermöglicht, eine Analyse auszuführen, ohne von der Erzeugung einer verschwindend geringen Menge eines radioaktiven Isotops, das nach einiger Zeit wieder verschwindet, irgendwelche Änderungen an der Probe vorzunehmen.

### Der schwere Wasserstoff als Indikator

Die Entdeckung des Deuteriums durch UREY im Jahre 1932 öffnete neue Wege zur Anwendung von stabilen seltenen Isotopen als Indikatoren. Es war jetzt möglich, Wasser sowie wasserstoffhaltige Moleküle durch Einführung von Deuterium in das Molekül zu markieren. Unmittelbar nach UREYS Entdeckung konnten wir dank der Unterstützung, die er uns zukommen ließ, die Wechselwirkung der Wassermoleküle des Goldfisches mit denen des Wassers, in welchem die Fische eingebracht waren, untersuchen. Wir beobachteten (1933) im Laufe von weniger als einer Stunde einen nahezu quantitativen Austausch der Wassermoleküle der lebenden Fische mit denen des umgebenden Wassers. Wir haben dann mit HOFER unsere Aufmerksamkeit auf die Lebensdauer der Wassermoleküle im menschlichen Organismus und zur Bestimmung ihres totalen Wassergehaltes mit schwerem Wasser als Indikator gelenkt, wobei uns Wasser, das nur ½% schweres Wasser enthielt, zur Verfügung stand. Die mittlere Lebensdauer der Wassermoleküle in der Versuchsperson wurde mit 13,5 Tagen bestimmt. (Neuerdings, 1951, fanden PINSON und ANDERSON in zahlreichen untersuchten Fällen zwischen 9 und 14 Tagen liegende Werte.) Aus diesem verhältnismäßig kurzen Verweilen der Wassermoleküle im Organismus kann man folgern, daß, obwohl der Körper eines Erwachsenen Menschen ca. $10^{27}$ Wassermoleküle enthält, kein einziges dieser Moleküle mehr aus dem Mutterleib herrührt.

Wenn wir dem Organismus z. B. 100 ml 10% schweres Wasser enthaltendes Wasser zuführen und nach wenigen Stunden, nachdem sich ein Verteilungsgleichgewicht des zugeführten Wassers eingestellt hat, im aus dem Blute oder dem Urin hergestellten Wasser 0,02% schweres Wasser feststellen, so können wir aus diesen Angaben schließen, daß 50 Liter Körperwasser an der Verdünnung des zugeführten markierten Wassers teilnahmen, und daß der Körper demzufolge 50 Liter Wasser enthält. Diese Zahl ist mit etwa 2% zu vermindern, da etwa 2% des Deuteriumgehaltes des zugeführten Wassers im Körper in organische Verbindungen eintritt, wordurch ein um 2% zu großer Wassergehalt vorgetäuscht wird. Wir fanden in unseren im Jahre 1933 ausgeführten Untersuchungen, daß der Wassergehalt unserer Versuchsperson 63% ihres Gewichtes ausmachte.

In den allerletzten Jahren ist hyperschweres Wasser, das das radioaktive Wasserstoffisotop Tritium enthält, zugänglich geworden, und in Berkeley haben JOHN LAWRENCE und seine Kollegen zahlreiche Wassergehaltsbestimmungen am Menschen ausgeführt, in denen radioaktives Wasser zur Verwendung kam. Sie stellten für den prozentualen Wassergehalt des normalen Menschen einen Durchschnittswert von 58,9 $\pm$ 3,7 seines Gewichtes fest. Während bei Anwendung von schwerem Wasser der Deuteriumgehalt der Proben mit Hilfe von Dichtemessungen des sorgfältig gereinigten Wassers oder mit Hilfe des Massenspektrographen bestimmt wird, entwickelt man zwecks Bestimmung des Tritiumgehaltes Wasserstoffgas aus dem Wasser und bestimmt dessen Radioaktivität. Obwohl die Dichtemessungen mit großer Genauigkeit ausgeführt werden können, erspart man sich beim Arbeiten mit Tritium die sorgfältige Reinigung des Wassers. Auch gehören die radioaktiven Messungen zu den allereinfachsten. Wenn wir die Wahl haben, die Markierungen mit Hilfe eines stabilen oder radioaktiven Indikators vorzunehmen, werden wir meistens dem radioaktiven Indikator den Vorrang geben. In den ersten mit Deuterium als Indikator ausgeführten Untersuchungen fanden wir Andeutungen eines Einbaues von Deuterium in organische Verbindungen. Wenige Jahre später (1935) haben SCHOENHEIMER und RITTERBERG in ihren klassischen und außerordentlich bedeutungsvollen Untersuchungen Fettstoffe und andere Bestandteile aus dem Tierkörper, dem schweres Wasser zugeführt worden war, isoliert. Sie konnten aus der Einbaugeschwindigkeit des Deuteriums in diese Verbindungen, die in vielen Fällen unerwartet rasch erfolgte, die Erneuerungsgeschwindigkeit der Molekülart berechnen. Eine gleichfalls unerwartet rasche Erneuerung von Skelettbestandteilen ergaben die Versuche, die wir gleichzeitig (1935) mit radioaktivem Phosphor als Indikator ausgeführt haben.

Für die Anwendung der seltenen Isotope als Indikatoren der Elemente war die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität durch JOLIOT und Frau JOLIOT-CURIE, die inzwischen (1934) erfolgt ist, von noch größerer Bedeutung als die äußerst bedeutsame Entdeckung des schweren Wasserstoffs und die der partiellen Trennung der Stickstoff- und Sauerstoffisotope, die wir gleichfalls UREY verdanken. Die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität veranlaßte uns, unsere Aufmerksamkeit vom schweren Wasserstoff auf die künstlich darstellbaren radioaktiven Stoffe als Indikatoren zu lenken. Wir haben uns, sehr bald nach der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität, Versuche vorgenommen, Präparate von radioaktivem Phosphor herzustellen und den radioaktiven Phosphor ($^{32}P$) als Indikator zunächst bei der Verfolgung der im Knochengerüst vor sich gehenden Vorgänge zu verwenden. Nicht allein die biologische Bedeutung des Phosphors hat uns veranlaßt, diesem Element den Vorrang zu geben, sondern es schien uns hoffnungsvoll zu sein, ziemlich starke Phosphorpräparate mit Hilfe des uns zur Verfügung stehenden Radiums herstellen zu können. Mischungen von Radium und des leichten Berylliums senden Neutronen aus, die z. B. von Schwefel-($^{32}S$-)Kernen aufgefangen werden und die letzteren unter Aussendung eines Protons in Kerne des $^{32}P$

umwandeln. Der dem Schwefel aufgezwungene Phosphorcharakter klingt mit der bequemen Halbwertzeit von zwei Wochen ab, und die ausgesandte $\beta$-Strahlung ist leicht meßbar mit Hilfe des GEIGER-MÜLLER-Rohrs. Von besonderer Bedeutung war für uns die leichte Trennbarkeit des hergestellten $^{32}P$ vom Schwefel. Wir brachten unsere Radium-Beryllium-Präparate für eine bis zwei Wochen in die Mitte eines Kolbens, der 10 Liter $CS_2$ enthielt. Das Schütteln des bestrahlten Schwefelkohlenstoffes mit verdünnter Säure, ja mit Wasser, führte zur Extraktion des größten Teiles des erzeugten $^{32}P$.

*Nachweis der Erneuerung des Skelettes mit der Hilfe von radioaktivem Phosphor als Indikator*

Die erste Anwendung einer künstlich radioaktiven Substanz als Indikator war die des Radiophosphors zwecks Untersuchung (1935), ob und mit welcher Geschwindigkeit eine Erneuerung der mineralischen Bestandteile des Skelettes vor sich gehe. Die Blutflüssigkeit eines Kaninchens enthält etwa 10 mg Phosphat. Führen wir dem Blutplasma radioaktives Phosphat von verschwindend kleinem Gewicht zu, das z. B. im GEIGER-Zähler 10000 Stöße in der Minute erzeugt (Aktivität = 10000), so hat 1 mg des zugeführten Phosphats eine Aktivität («spezifische Aktivität») von 1000 Einheiten. Isolieren wir nach kurzer Zeit das Phosphat aus dem mineralischen Teil des Skelettes, und zeigt 1 mg Skelettphosphat eine Aktivität von einer Einheit, dann können wir folgern, daß 1/1000 Teil des Skelettphosphats durch Blutplasmaphosphat ersetzt worden ist. In diesem raschen Platzwechsel bzw. Erneuerungsprozeß nimmt nur ein geringer Teil des mineralischen Skelettphosphats teil.

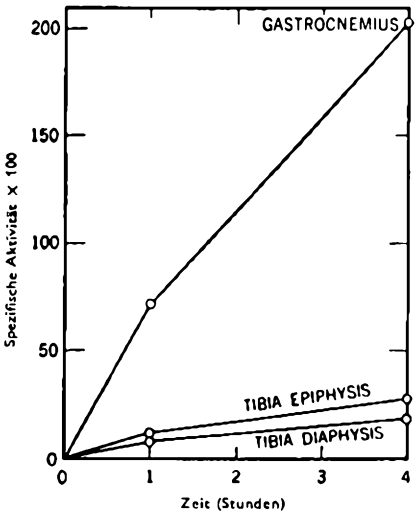



*Abb. 1.* Aufnahme des dem Frosche injizierten radioaktiven Phosphats durch den Gastrocnemius-Muskel und den weichen (epiphysischen) und harten (diaphysischen) Tibia-Knochen des Frosches bei 22°C

Abb. 1 zeigt den Bruchteil des Phosphats, der im Frosch-Tibia im Laufe von wenigen Stunden durch Plasmaphosphat ersetzt worden ist. Er ist in diesem kaltblütigen Tiere besonders gering. Weil das gleichfalls langsame Eindringen des Phosphats in den Gastrocnemius-Muskel des Frosches nahezu linear fortschreitet, ist das nur in geringem Maße der Fall für das Eindringen in die mineralischen Skeletteile. Verfolgt man jedoch die Wechselwirkung zwischen dem Phosphat, der Blutflüssigkeit und den Knochen durch Wochen hindurch, so zeigt sich, daß eine zweite, langsame Wechselwirkung zwischen Plasmaphosphat und Knochenphosphat einsetzt, in welcher ein wesentlich größerer Teil des Knochenmaterials teilnimmt als im erstgenannten, raschen Effekt.

Wenn wir durch Verfütterung oder Injektion radioaktives Phosphat dem Kreislaufe zuführen, so dringt ein großer Teil des radioaktiven Phosphats bald in die verschiedenen Organe ein, während nicht radioaktives Phosphat aus den Organen in den Kreislauf eintritt. Eine Folge dieser Erscheinung ist eine rasche Abnahme der Aktivität des Plasmaphosphats, also eine wesentliche Änderung der Empfindlichkeit des radioaktiven Indikators. Während zu Beginn 1000 radioaktive Einheiten 1 mg Phosphat anzeigten, zeigten jetzt z. B. 10 radioaktive Einheiten 1 mg Phosphat an. Auf diese Änderung der Empfindlichkeit des radioaktiven Indikators mit der Zeit muß man stets Rücksicht nehmen. In speziellen Fällen kann man diese Veränderung dadurch vermeiden, daß man durch wiederholte Injektion (oder angepaßte Verfütterung) die Aktivität der Blutflüssigkeit auf konstantem Niveau hält. Wir haben solche Versuche mit erwachsenen Kaninchen, denen fünfzig Tage lang täglich oftmals wiederholt eine passende Menge radioaktives Phosphat injiziert wurde, ausgeführt. Ein Vergleich der Aktivität von 1 mg Knochenphosphat mit dem von 1 mg Plasmaphosphat nach verschiedenen Zeiten liefert Aufklärungen über den Bruchteil des mineralischen Knochenphosphats, das im Laufe des Versuches erneuert worden ist. Die Ergebnisse sowohl für weiche wie harte Knochen (Epiphysis bzw. Diaphysis)

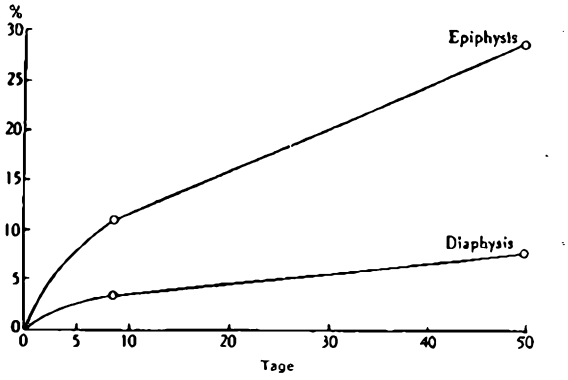



*Abb. 2.* Prozentuale Erneuerung des Phosphatgehalts der mineralischen Bestandteile der weichen und harten Knochen eines erwachsenen Kaninchens. Der radioaktive Phosphatgehalt ($^{32}P$) der Blutflüssigkeit wurde durch wiederholte Injektionen auf einem konstanten Niveau gehalten

sind aus Abb. 2 zu ersehen. Im Laufe von fünfzig Tagen wurde 30% des weichen Knochenmaterials (Femurs), aber nur 7% des harten Femurs des erwachsenen Ka-

nnchens erneuert, und eine weitere Erneuerung erfolgte nur sehr langsam. Diese Beobachtungen machen es sehr wahrscheinlich, daß ein wesentlicher Teil der mineralischen Skeletteile des erwachsenen Menschen nicht erneuert wird, im Gegensatze zu fast allen anderen Bausteinen, deren Erneuerung mit Hilfe von radioaktivem Phosphor, Kohlenstoff und anderen radioaktiven und stabilen Isotopindikatoren nachgewiesen werden kann.

Führt man dagegen einem wachsenden Organismus radioaktives Phosphat zu, so wird das gesamte neugebildete Knochengerüst solches enthalten.

Seit den oben erwähnten ersten Ansätzen sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden, in denen die Erneuerung der Skeletteile mit Hilfe von radioaktivem Phosphor, Calcium usw. als Indikator untersucht wurde. Da wir sehr wesentliche Unterschiede in der Erneuerungsgeschwindigkeit der Diaphyse und der Epiphyse finden, und es zahlreiche Übergänge zwischen diesen zwei extremen Knochentypen gibt, ist zu erwarten, daß der $^{32}$P-Gehalt des Knochengerüstes von Stelle zu Stelle variiert. Diese weitgehende Inhomogenität demonstrierte neuerdings Zetterström (1952) durch Isolierung von mineralischen Fraktionen aus dem Skelett des Kaninchens, dem zu einem früheren Zeitpunkte Radiophosphat zugeführt wurde. Die von ihm mit Essigsäure oder Ammoniumsulfat extrahierten Fraktionen zeigten alle eine ganz verschiedene spezifische Aktivität, also einen verschiedenen Gehalt an ersetztem Phosphat.

Die Inhomogenität des $^{32}$P-Einbaues ins Knochengerüst konnte auch mit Hilfe von Autoradiogrammen illustriert werden. In der Regel bestimmen wir die Radioaktivität einer Fraktion dadurch, daß wir die Probe unter dem Zählrohr anbringen und die Zahl der registrierten Stöße feststellen. Wenn wir dem Tier radioaktives Phosphat verabreichen, das $10^6$ Stöße in der Minute im Geiger-Rohr hervorbringt und das Knochenpräparat 100 Stöße in der Minute aufweist, so folgt daraus, daß 1/10000 des dem Tiere zugeführten $^{32}$P im Präparat vorhanden ist. Der photographische Nachweis der radioaktiven Substanzen ist zwar zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an einer radioaktiven Substanz weniger geeignet als das Geiger-Rohr und ähnliche Instrumente, doch kommt der photographischen Methode eine große Bedeutung bei der Lokalisierung der aktiven Stellen in histologischen Präparaten zu. Man legt den erhaltenen Schnitt des radioaktiven Materials für einen angemessenen Zeitraum auf eine photographische Platte oder baut ihn in die photographische Emulsion ein und entwickelt dann die Platte. Abb. 3, die einer Arbeit von Leblond (1950) entnommen ist, zeigt die photographische Aufnahme und daneben auch ein Autoradiogramm des Unterkiefers einer wachsenden Ratte, dem zwei Stunden vorher $^{32}$P verabreicht wurde. Die kräftigste Ablagerung des radioaktiven Phosphors ist auf der inneren Seite des Dentins des Incissors ersichtlich. Eine ziemlich ausgeprägte Ablagerung weist

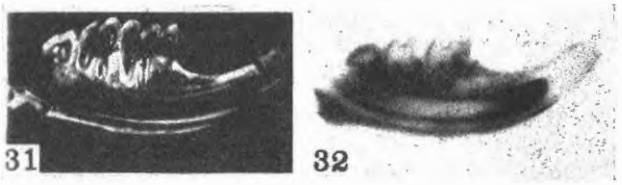



*Abb. 3.* Autoradiogramm des Incissors (Vorzahns) der Ratte

auch die innere Seite des Dentins des Molars auf. Die Zahnschmelze hat dagegen nur eine minimale Menge des $^{32}$P eingelagert. Ein Blick auf dieses Autoradiogramm liefert demnach wertvolle Aufklärungen.

Zum Vergleich möchte ich auch einige Resultate von der Untersuchung der Einlagerung des $^{32}$P in den Incissor der Ratte zeigen, die von uns nach der üblichen Methode gewonnen worden sind (Abb. 4). Der Zahn

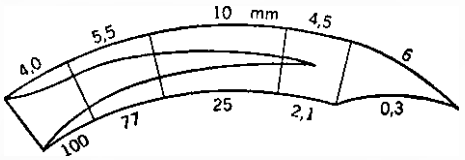



*Abb. 4.* Verteilung des vor drei Tagen der Ratte verabreichten $^{32}$P in den verschiedenen Teilen des Incissors der Ratte

wurde in Teile geschnitten, und die Radioaktivität der einzelnen Teile dann mit Zählerrohr gemessen. Man sieht in der Abbildung die Verteilung von $^{32}$P. Noch weit von der Pulpa entfernt ist eine Einlagerung eines deutlich nachweisbaren Bruchteils des drei Tage vorher der Ratte zugeführten markierten Phosphats ersichtlich.

Wenn man zu Beginn des Versuches dem Tier $^{32}$P zuführt, so bilden sich erst aus dem stark aktiven Plasma stark aktive Kristallitschichten der apatitähnlichen Knochensubstanz. Inzwischen nimmt die Aktivität des Plasmas ab, und die stark aktiven Kristallitschichten können jetzt nur durch minder aktive Schichten bedeckt werden, die die stark aktiven Schichten oder Kristalliten am Wiederauflösen bis zu einem gewissen Grad schützen können. Auf ähnliche Weise wird im Falle einer Bleivergiftung aus relativ stark bleihaltigem Plasma Blei, das Calcium isomorph vertreten kann, in den Knochenapatit eingebaut. Auf diese relativ hoch bleihaltige Schicht können andere schützende Schichten gelagert werden. So hält sich das Blei sehr lange im Skelett und wird nur langsam abgegeben – ein Tatbestand, der für eine etwaige chronische Bleivergiftung mitverantwortlich sein kann.

### Die Erneuerungsgeschwindigkeit der Moleküle organischer Phosphorverbindungen

Die ersten Untersuchungen über die Erneuerung der phosphorhaltigen Kohlehydrate wurden kurz nach der erwähnten Untersuchung über die Verjüngungsgeschwindigkeit des Skelettes in gemeinsamer Arbeit mit Prof. Pauncas (1936) unternommen. Wir konnten die sehr rasche Erneuerungsgeschwindigkeit des labilen Phos-

phats der Adenosintriphosphorsäure, der Kreatinphosphorsäure und anderer «labiler» Phosphorverbindungen der Muskulatur nachweisen. Unsere Kentnisse auf diesem Gebiete sind in den verflossenen sechzehn Jahren außerordentlich erweitert worden, und das radioaktive Phosphat erwies sich in den Händen zahlreicher Forscher als ein wichtiges Hilfsmittel bei Studium des Kohlehydratumsatzes. Es liegen viele Hunderte von Abhandlungen vor, in denen über die Anwendung von $^{32}P$ in Untersuchungen des Stoffwechsels von Kohlehydraten, phosphorhaltigen Fettstoffen, Nucleinsäuren und anderen Verbindungen berichtet wird. Die Anwendung von $^{32}P$ bei der Untersuchung des Umsatzes der Phospholipide erfolgte kurz nach dem Kohlehydratstoffwechsel, die Anwendung von $^{32}P$ zwecks Untersuchung des Nucleinsäureumsatzes einige Jahre später (1940). Die Umsatzgeschwindigkeit variiert von Verbindung zu Verbindung und von Organ zu Organ. Während man eine 50prozentige Erneuerung des labilen Phosphats der Muskeladenosintriphosphorsäure in 20 Sekunden feststellen konnte, erfordert eine entsprechende Erneuerung der Lecithinmoleküle der Leber, in welchem Organ die Erneuerung dieser Molekülart am raschesten erfolgt, mehrere Stunden und die der Desoxyribosenucleinsäure, auch in rasch wachsendem Gewebe, sogar mehrere Tage.

Erfolgt die Bildung eines Organismus in einem $^{32}P$ enthaltendem Medium, so wird der gesamte Organismus aus markierten Molekülen aufgebaut. Alle Moleküle einer erwachsenen Maus durch dauernde Zuführung von $^{32}P$ zu markieren, gelingt nicht, da, wie bereits erwähnt, ein großer Teil des Skelettphosphors im Laufe des Lebens nicht erneuert wird. Die Mäusegeneration dagegen, die von einer Mutter abstammt, der $^{32}P$ zugeführt wurde, enthält durchwegs markierte Moleküle. Ein bedeutender Teil (etwa 60%, wie es Tab. 4 zeigt) der bei der Geburt enthaltenen $^{32}P$-Atome wird im Laufe des Lebens der Maus im Urin und Faeces ausgeschieden und durch die Aufnahme von inaktivem Phosphor aus der Nahrung kompensiert.

*Tab. 4.* Retention des der Mutter am 9. Februar injizierten $^{32}P$ durch die am 16. Februar geborenen Mäuse

| Nr. der neugeborenen Maus | Getötet | Radioaktivität von 1 mg Körper P | Gewicht in g |
|---|---|---|---|
| 1 | 24.2. | 100 | 2,8 |
| 2 | 5.3. | 90 | 6,9 |
| 3 | 19.3. | 70 | 13,0 |
| 4 | 2.4. | 57 | 15,0 |
| 5 | 16.4. | 53 | 20,0 |
| 6 | 18.5. | 51 | 16,0 |
| 7 | 7.6. | 39 | 22,0 |
| Gesamtverlust während 103 Tagen = 61,0 % | | | |

Der Bruchteil des $^{32}P$-Gehaltes der Mutter der zweiten Generation, die auf dritte Generation übergeht – da die erste Generation, wie bereits erwähnt, nicht völlig markiert werden kann, kommt sie bei diesen Berechnungen nicht in Betracht – ist ½%. Da sich dieser Übergangsprozentsatz von Generation zu Generation wiederholt, läßt sich leicht berechnen, daß von den $4 \cdot 10^{21}$ Phosphoratomen, die in der ersten Mäusegeneration vorhanden waren, in der elften Generation kein einziges mehr vorhanden ist. Eine schöne Illustration der Tatsache, daß die Erbanlagen nicht auf einer atomaren oder molekularen Gemeinschaft mit dem Vorfahren beruhen, sondern auf der Fähigkeit, Atome oder Moleküle auf bestimmte gemeinsame Art zu gruppieren. Die Erforschung des Mechanismus dieser Gruppierung ist eine der wichtigsten zukünftigen Aufgaben der Biochemie.

## Anwendung der radioaktiven Indikatoren zum Studium des Eingriffs in physiologische Geschehnisse

Die Erneuerungsgeschwindigkeit der Moleküle, die die Bausteine des Organismus bilden, variiert nicht nur von Organ zu Organ, sondern kann auch in verschiedenen Teilen der Zelle verschieden sein. Die Erneuerungsgeschwindigkeit der Phosphatidmoleküle der Zellkerne ist z. B. etwas langsamer im JENSEN-Sarkom und wesentlich langsamer in der Leber als die Phosphatide des Cytoplasmas. Besonders große Unterschiede findet man in der Erneuerungsgeschwindigkeit der Ribosenucleinsäure. Die geringen in Zellkernen vorhandenen Ribosenucleinsäuremoleküle werden wesentlich rascher umgesetzt als die viel zahlreicheren des Cytoplasmas. Ferner muß man in Betracht ziehen, daß die Erneuerungsgeschwindigkeit einer Molekülart von Tier zu Tier recht stark variieren kann. Immerhin bleiben die Variationen innerhalb bestimmten Grenzen, und werden sie übertreten, so kann man daraus folgen, daß ein Eingriff in die physiologischen Geschehnisse stattgefunden hat. Radioaktive Indikatoren haben sich zum Nachweis eines solchen Eingriffs nützlich erwiesen, wie z. B. zum Studium der biochemischen Änderungen, die Röntgen- oder andere ionisierende Strahlen im Gewebe hervorrufen. FORSSBERG und der Vortragende bestrahlten eine große Zahl Mäuse mit einer letalen Dosis von Röntgenstrahlen. Daraufhin wurde den Mäusen radioaktives Phosphat injiziert und die Tiere fünfzehn Minuten später getötet. Die gleiche Zahl von Kontrollen, d. h. von nicht bestrahlten Tieren (insgesamt 200), wurde auf dieselbe Weise behandelt. Die Untersuchung der Radioaktivität der trockenen Leber zeigte für jede untersuchte Gruppe eine wesentlich größere $^{32}P$-Aufnahme durch die Leber der bestrahlten Maus als durch die der Kontrollen, und diese Zunahme beschränkte sich durchaus nicht auf anorganisches Phosphat, das in den Leberzellen vorhanden ist. Auch die Aufnahme des $^{32}P$ durch das organisch gebundene Phosphat war größer in der Leber bestrahlter Tiere.

Es ist von verschiedenen Forschern (NIMS 1949; ROSS und ELY 1951, LOURAU 1952) festgestellt worden, daß Bestrahlung von hungernden Ratten bzw. Mäusen mit

massiven Röntgenstrahldosen zu einer Erhöhung des Glykogengehaltes der Leber führt. Da in die Bildung von Glykogen Phosphorylierungsprozesse eingehen, liegt es auf der Hand, den festgestellten erhöhten Phosphatumsatz in der Leber der bestrahlten Tiere mit der erhöhten Glykogenbildung in der Leber solcher Tiere in Verbindung zu bringen.

Die Anwendung von radioaktivem Phosphor als Indikator brachte außer den bereits erwähnten auch andere Aufklärungen über die Beeinflussung biochemischer Vorgänge durch die ionisierende Strahlung. Wir fanden vor mehreren Jahren (1942) mit HANS VON EULER, daß der Zufuhr von $^{32}P$ einer Ratte das baldige Auftreten von radioaktivem Phosphor in der Desoxyribosenucleinsäurefraktion (neben anderen phosphathaltigen Fraktionen) das JENSEN-Sarkom der Ratte folgt. Bestrahlt man das Sarkom mit einigen hundert Röntgeneinheiten, so wird der Einbau von $^{32}P$ in die Desoxyribosenucleinsäurefraktion stark vermindert. Bestrahlung verhindert demnach ganz beträchtlich die Bildung neuer Desoxyribosemoleküle, dieser wichtigen Bausteine der Zellkerne, ohne deren Vermehrung eine weitere Zellteilung nicht möglich ist. Dieses Ergebnis ist von vielen Seiten bestätigt und erweitert worden. Bei der Ausführung solcher Versuche vergleichen wir nicht die Radioaktivität der Nucleinsäurefraktion des bestrahlten und unbestrahlten Sarkoms. Ein Unterschied in diesen könnte ja auch davon herrühren, daß die Bestrahlung die Phosphatpermeabilität beeinflußt wird und dadurch weniger $^{32}P$ in die Zellen des bestrahlten Sarkoms gelangt als in die der Kontrolle. Wir vergleichen das Verhältnis der Aktivität von 1 mg Nucleinsäure P und 1 mg anorganischem zellularem P der bestrahlten und unbestrahlten Sarkome und basieren unsere Schlüsse auf den Unterschied in diesen Relationen.

Der Vortragende konnte auch eine starke Verminderung des Einbaues von $^{14}C$-Atomen in die Purinkörper der Desoxyribosenucleinsäure von Leberzellkernen nachweisen, die die Bestrahlung des Tieres bewirkte. Bei diesen Versuchen wurde Natriumacetat den Ratten injiziert, das in der Carboxylgruppe $^{14}C$ enthält – die einzige mit $^{14}C$ markierte Ausgangssubstanz, die damals zur Verfügung stand. Seither ist u. a. mit $^{14}C$ markiertes Glycin zugänglich geworden, das eine unvergleichlich besser geeignete Vorgangssubstanz des Purinkohlenstoffs bildet als Acetat. Nach Injektion von markiertem Glycin konnte man gleichfalls (ABRAHMS, 1950) zu stark verminderten Einbau von $^{14}C$ in die Purine der Desoxyribosenucleinsäure in Leber und Darmschleimhaut der bestrahlten Ratte nachweisen.

Die leichte Zugänglichkeit von $^{14}C$ in den letzten Jahren und die Möglichkeit, mit $^{14}C$ markierte Glucose, Bernsteinsäure, Fettsäuren, Aminosäuren und andere Verbindungen in biochemischen Studien anwenden zu können, bedeutet einen außerordentlich großen Fortschritt. Man darf wohl $^{14}C$ als den radioaktiven Indikator bezeichnen, dem die größte Bedeutung zukommt, obzwar die Wichtigkeit des radioaktiven Phosphors nicht allzuviel hinter der des radioaktiven Kohlenstoffs zurückbleibt. Bevor ich auf eine Besprechung weiterer Anwendungen des $^{14}C$ eingehe, möchte ich einige Worte über die Anwendung von $^{32}P$ in botanischen bzw. landwirtschaftlichen Studien sagen.

## Anwendung des Radiophosphors in botanischen Untersuchungen

In der ersten in Kopenhagen (1936) ausgeführten botanischen Untersuchung, in der radioaktives Phosphat verwendet wurde, setzte man der Nährlösung bekannten Phosphatgehaltes radioaktives Phosphat von verschwindend kleinen Mengen zu und untersuchte nach einigen Tagen den Phosphorgehalt und die Radioaktivität einzelner Teile der Pflanze. Aus den erhaltenen Zahlen ergab sich, wie aus Tab. 5 ersichtlich ist, das Verhältnis des

*Tab. 5.* Aufnahme von markiertem Phosphat aus der Nährlösung durch Bohnen

| Versuchszeit Tage | | Gewicht der Asche mg | Gesamtgewicht des P mg | «Radioaktives» P mg | «Radioaktives» P / Total P |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,8 | Stengel | 53,8 | 2,05 | 0,806 | 0,395 |
| | Blatt | 32,9 | 1,12 | 0,358 | 0,318 |
| 7,0 | Stengel | 44,0 | 1,39 | 0,878 | 0,630 |
| | Blatt | 33,0 | 1,16 | 0,528 | 0,445 |
| 13,8 | Stengel | 136,5 | 5,74 | 4,21 | 0,733 |
| | Blatt | 52,9 | 1,95 | 1,31 | 0,672 |
| 21,0 | Stengel | 157,9 | 5,45 | 4,31 | 0,791 |
| | Erstes Blatt | 34,3 | 0,903 | 0,64 | 0,709 |
| | Zweites Blatt | 197,6 | 7,17 | 5,01 | 0,698 |

aus der z. B. von einem Blatte aus der Nährlösung aufgenommenen und des insgesamt vorhandenen Phosphors. In den letzten Jahren wurden zahlreiche ähnliche Versuche gemacht, die u. a. den Zweck verfolgten, zu ermitteln, welcher Anteil des in der Pflanze vorhandenen Phosphors, dem Boden und welcher Anteil dem zugeführten Kunstdünger entstammt. Solche Versuche bezwecken u. a. auch die Bestimmung, welche Phosphorverbindung sich als Kunstdünger am besten eignet und welcher Zeitpunkt des Jahres der günstigste sei zur Kunstdüngung der verschiedenen Felder.

Einige der bei kanadischen Untersuchungen erhaltenen Resultate zeigt Abb. 5 (DION 1950). Man sieht, daß der Anteil des Düngerphosphors am Gesamtphosphor des Weizens bis zu 60% ausmachen kann, ferner, daß Gerste mehr Düngerphosphat aufnimmt als Weizen. Ein interessantes Resultat ist, daß der Anteil des Düngerphosphors in den früheren Wachstumsperioden wesentlich größer ist als in den späteren. Das ist wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben, daß mit dem Wachstum eine stärkere Ausbildung des Wurzelsystems Hand in Hand geht, wodurch der Bodenphosphor ein immer

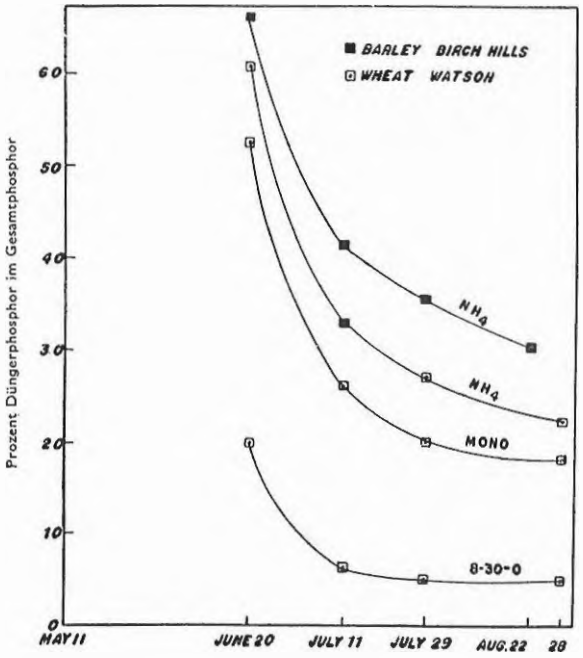



*Abb. 5.* Anteil des Kunstdüngerphosphats und des Bodenphosphats an dem von der Gerste bzw. dem Weizen aufgenommenen Phosphat. Der Phosphor des Kunstdüngers war mit $^{32}P$ radioaktiv injiziert

erfolgreicherer Konkurrent des Düngerphosphors wird. Von den untersuchten Verbindungen zeigte sich Monoammoniumphosphat als die geeignetste Düngersubstanz.

## Einige Anwendungen des $^{14}C$

Die Anwendung von radioaktiven Indikatoren führte zu zahlreichen neuen Erkenntnissen, von denen wir einige besprochen haben. In den meisten Fällen diente sie jedoch dazu, auf anderen Wegen gewonnene Erkenntnisse zu vertiefen, eine in Nebel gehüllte Landschaft sichtbar zu machen, womöglich in allen ihren Einzelheiten.

Die Umwandlung eines Teils des dem Körper zugeführten Zuckers in Fett ist eine altbekannte Tatsache, aber wieweit der Leber in dieser Umwandlung eine den Vorgang beherrschende Rolle zukommt, darüber waren die Ansichten geteilt. Die Frage fand eine eindeutige Beantwortung durch Verfolgung des Schicksals der mit $^{14}C$ markierten Glucose im Körper von Ratten oder Mäusen, zu deren Nahrung $^{14}C$ enthaltende Glucose beigemengt wurde. Die Ergebnisse dieser von CHAIKOFF in Berkeley ausgeführten Versuche, dem wir auch zahlreiche andere wichtige Anwendungen von radioaktiven Indikatoren verdanken, sind aus Tab. 6 ersichtlich. Nach 24 Stunden findet man 1–2% des Kohlenstoffs der verfütterten Glucose in den Fettsäuren der Leber, 8–15% in den anderer Organe, insgesamt findet man 10–16% des Glucosekohlenstoffs als Fettkohlenstoff wieder. Da ein Teil des gebildeten markierten Fettes im Laufe des Versuchs verbrannt wird, stellt diese Zahl die untere Grenze der in Fett umgewandelten Glucosemenge dar. Weitaus der größte Teil des Kohlenstoffs der der Ratte verfütterten Glucose erscheint, wie das die letzte Kolonne der Tabelle zeigt, in der Kohlensäure, die im Laufe der ersten 24 Stunden des Versuchs ausgeatmet worden ist. Sehr instruktive Aufklärungen bekommt man beim Vergleich der Radioaktivität der aus den verschiedenen Organen extrahierten Fettsäuren. 1 mg der aus der Leber extrahierten Fettsäuren, wie es Tab. 7

*Tab. 7.* $^{14}C$-Gehalt (relative Zahlen) von je 1 mg aus verschiedenen Organen von Mäusen extrahierte Fettsäuren. Den Mäusen wurde 24 Stunden vorher markierte Glucose verfüttert

| «Spezifische Aktivität» der Fettsäuren in | Maus 1 | Maus 2 | Maus 3 | Maus 4 | Maus 5 | Maus 6 | Maus 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| der Leber . . . . . | 185 | 400 | 363 | 112 | 114 | 154 | 353 |
| den übrigen Eingeweiden . . | | | | 44 | 48 | | |
| den übrigen Organen | 27 | 61 | 61 | 20 | 20 | 92 | 81 |

zeigt, enthält wesentlich mehr radioaktiven Kohlenstoff als die aus der Darmschleimhaut oder aus dem von Leber und Darm befreiten Körper extrahierten. Aus diesen Aktivitätszahlen geht klar hervor, daß die Umwandlung der Glucose in Fett wohl nicht allein, doch weit am intensivsten, in der Leber vor sich geht.

Sehr schön ließen sich mit Hilfe der radioaktiven Glucose die Wirkungen des Insulins auf den Stoffwechsel

*Tab. 6.* Umsatz der verfütterten, mit $^{14}C$ markierten Glucose im Mäusekörper

| Maus Nr. | Gewicht g | Von der Maus isolierte Fettsäuren mg | Versuchsdauer Stunden | Verfütterte $^{14}C$-Glucose pro Minute | Prozentualer Anteil des verfütterten $^{14}C$, gefunden als | | | | Verfütterte Glucose mg | In Fettsäure umgewandelte verfütterte Glucose mg | In $CO_2$ umgewandelte verfütterte Glucose mg | Prozentualer Anteil an $CO_2$ und an Fettsäuren in der verfütterten Glucose |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | ausgeatmete $CO_2$ | Fettsäuren | | | | | | |
| | | | | | | der Leber | anderer Organe | Total | | | | |
| 1 ♂ | 20 | 2640 | 24 | $0{,}853 \cdot 10^{-6}$ | 70,5 | 1,5 | 8,3 | 9,8 | 1790 | 175 | 1260 | 80 |
| 2 ♂ | 18 | 1770 | 24 | $1{,}250 \cdot 10^{-6}$ | 61,5 | 1,7 | 8,4 | 10,1 | 1810 | 182 | 1110 | 72 |
| 3 ♂ | 19 | 1950 | 24 | $1{,}163 \cdot 10^{-6}$ | 61,8 | 1,8 | 10,0 | 11,8 | 2210 | 265 | 1360 | 74 |
| 4 ♀ | 20 | 3096 | 24 | $0{,}455 \cdot 10^{-6}$ | 67,6 | 1,9 | 12,9 | 15,4 | | | | 82 |
| 5 ♀ | 25 | 4117 | 24 | $0{,}650 \cdot 10^{-6}$ | 61,5 | 1,9 | 12,3 | 14,5 | | | | 75 |
| 6 ♂ | 20 | 2110 | 48 | $1{,}534 \cdot 10^{-6}$ | 75,8 | 0,2 | 12,6 | 12,8 | 3480 | 446 | 2640 | 89 |
| 7 ♂ | 23 | 2860 | 48 | $1{,}520 \cdot 10^{-6}$ | 84,5 | 1,4 | 14,8 | 16,2 | 4210 | 680 | 3560 | 101 |

demonstrieren. Inkubiert man Leberschnitte einer an Diabetes leidenden Ratte in einem WARBURG-Gefäß und setzt der RINGER-Lösung des Gefäßes markierte Glucose zu, so ist nach der Versuchszeit von drei Stunden kein $^{14}C$ in den Fettsäuren der Leberschnitte nachweisbar. Behandelt man dagegen die zuckerkranken Ratten, bevor sie getötet worden sind, einige Tage lang mit Insulin, wie es die Zahlen der Tab. 8 zeigen, so finden wir mehrere

*Tab. 8.* Einbau von $^{14}C$ in verschiedene Fraktionen der Leberschnitte diabetischer, nicht behandelter und Tage vorher mit Insulin behandelter Ratten. Der RINGER-Bicarbonatlösung, in der die Schnitte für drei Stunden angebracht waren, wurde vorher markierte Glucose zugesetzt

| Vorbehandlung mit Insulin | Leberschnitte | | | Mittlere Glucosekonzentration | Prozentualer Anteil von $^{14}C$-Glucose pro g Leber, erscheint als | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Naßgewicht | Fettsäuren | Kohlehydrate total | | $CO_2$ | Fettsäuren |
| Tage | mg | % | % | mg/% | | |
| keiner | 1016 | 3,5 | 2,6 | 392 | 1,1 | 0,0 |
| 4 | 1030 | 4,9 | 3,0 | 392 | 12,4 | 4,9 |
| 5 | 995 | 3,3 | 6,1 | 392 | 9,0 | 4,4 |
| keiner | 991 | 2,4 | 3,0 | 366 | 0,9 | 0,0 |
| 1 | 1016 | 2,3 | 12,8 | 366 | 4,6 | 1,9 |
| 2 | 994 | 3,2 | 7,8 | 366 | 7,3 | 3,6 |
| 3 | 989 | 7,0 | 5,1 | 366 | 9,2 | 5,0 |

Prozente des radioaktiven Kohlenstoffs in den extrahierten Fettsäuren.

Auch die Verbrennung der markierten Glucose zu Kohlensäure ist ganz gering in den Leberschnitten diabetischer Tiere. Werden die Leberschnitte vorher mit Insulin behandelten Tieren entnommen, so steigt die Bildung radioaktiver Kohlensäure auf das Zehnfache.

Daß in Zuckerkranken die Umwandlung von Kohlenhydraten in Fett mehr oder weniger verhindert wird und Insulin viele Symptome der Zuckerkrankheit aufhebt, sind schon lange bekannte Tatsachen. Die beschriebenen, von CHAIKOFF ausgeführten Versuche bringen jedoch zahlenmäßige Belege über die Wirkung des Insulins.

### Klinische Bestimmungsmethoden

Eine wichtige Anwendungsgruppe der radioaktiven Indikatoren umfaßt ihre Benutzung in Bestimmungen, die für die Physiologie oder für die klinische Diagnostik von Interesse sind. Ich erwähnte bereits die Anwendung von schwerem Wasser zur Bestimmung des Wassergehaltes der Körper. Die Bestimmung des Blutgehaltes des Körpers erfolgt oft derart, daß man einen Farbstoff in die Blutbahn injiziert und aus der Verdünnung, die der Farbstoff erleidet, die Menge der Blutflüssigkeit, die im Körper vorhanden ist, berechnet. Aus dieser Größe und der Hämatokritzahl berechnet man dann die Blutmenge des Körpers. Es ist oft von Interesse, die Menge der Blutkörperchen, die im Körper vorhanden ist, unmittelbar zu bestimmen. Das gelingt durch Einführung eines radioaktiven Indikators in die roten Blutkörperchen und durch Bestimmung der «Verdünnung» ihrer Radioaktivität, die nach Injektionen der markierten Blutkörperchen in den Kreislauf erfolgt.

Vor etwa fünfzehn Jahren untersuchten wir mit ATEN das Verhalten des einer Blutprobe zugesetzten radioaktiven Phosphats. Es zeigte sich, daß – während das Eindringen des $^{32}P$ in die Blutkörperchen recht langsam erfolgt – das $^{32}P$, sobald es in die Blutkörperchen gelangt ist, sehr rasch in die vorhandenen «labilen» organischen Phosphorverbindungen eingebaut wird. Diese Beobachtung erklärt sich dadurch, daß in den Blutkörperchen Glykolyse und andere enzymatische Vorgänge vor sich gehen, im Laufe deren u. a. die labilen Phosphatgruppen der Adenosintriphosphorsäure als Phosphatdonatoren abgespaltet werden. Beim raschen Wiederaufbau dieser Moleküle tritt dann, falls radioaktives Phosphat vorhanden ist, dieses mit derselben Wahrscheinlichkeit wie das nichtradioaktive in die neu aufgebauten Adenosin triphosphorsäuremoleküle ein. Im Gegensatz zum Blutplasma ist in den Blutkörperchen eine ganz beträchtliche Menge an labilen Phosphaten vorhanden, und während die Blutflüssigkeit nach Zusatz von radioaktivem Phosphat praktisch allein anorganisches Phosphat $^{32}P$ enthält, verteilt sich in den Blutkörperchen das $^{32}P$ auch auf die wesentlich größeren Mengen von vorhandenen labilen organischen Phosphorverbindungen. So wirken die roten Blutkörperchen wie eine Art Mäusefalle, in die die $^{32}P$-Atome in diesen kurzen *in-vitro*-Versuchen wesentlich leichter hinein- als herausgelangen. Diese Beobachtung veranlaßte uns, die roten Blutkörperchen *in vitro* mit $^{32}P$ zu markieren und sie dann zur Bestimmung der zirkulierenden Blutmenge zu verwen-

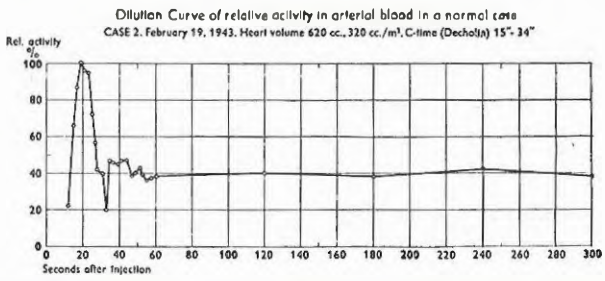



*Abb. 6. a)* Vermischungsgeschwindigkeit des in die Arterie injizierten, mit $^{32}P$ markierten Blutes mit dem zirkulierenden Blute eines normalen Menschen

den. Man entnimmt einem Menschen z. B. 2 ml Blut, inkubiert diese Menge nach Zusatz von radioaktivem Phosphat z. B. eine Stunde lang bei 37°. Dann reinjiziert man die Blutkörperchen der einen 1-ml-Probe der Versuchsperson, während die Blutkörperchen des anderen ml als Vergleichseinheit dienen. Nach zehn Minuten z. B., nachdem eine Vermischung des injizierten und zirkulierenden Blutes erfolgt ist, entnimmt man eine Blutprobe. Erzeugt sie 200 Stöße in der Minute im Zählrohr, während die Vergleichseinheit 600 000 Stöße in der Minute

erzeugt, so folgt daraus, daß in der Versuchsperson drei Liter Blutkörperchen vorhanden sind. $^{32}$P-markierte Blutkörperchen finden auch Anwendung bei Bestimmung der Vermischungsgeschwindigkeit des injizierten und zirkulierenden Blutes. Abb. 6a und b, die einer Abhandlung von NYLIN entnommen sind, zeigen den großen Unterschied in der Vermischungsgeschwindigkeit des Blutes im Kreislauf eines gesunden und eines an Herzerweiterung leidenden Menschen.

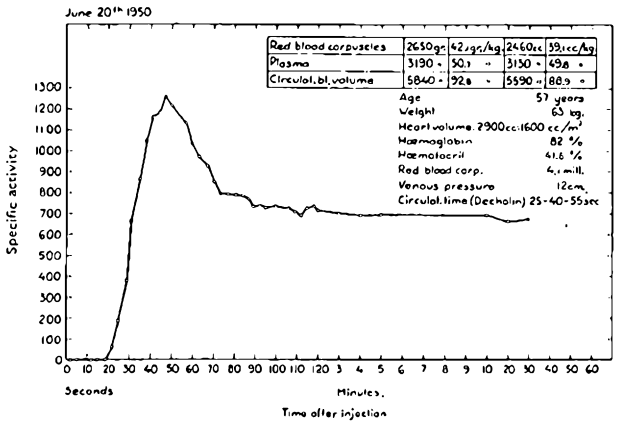



*Abb. 6. b)* Dasselbe im Falle eines an Herzerweiterung leidenden Menschen

Die Markierung der Blutkörperchen mit $^{32}$P ist keine permanente. Doch ist der Verlust der Markierung durch die Blutkörperchen während der Zeit, die eine Bestimmung der Blutkörperchenmenge erfordert, nur gering.

Eine permanente Markierung der roten Blutkörperchen läßt sich mit Hilfe von radioaktivem Eisen erreichen, das bis zu ihrem Lebensende (110 Tage) in den Blutkörperchen verbleibt. Eine *in-vitro*-Markierung von Blutkörperchen mit radioaktivem Eisen ist jedoch nicht möglich. Um solche Blutkörperchen zu erhalten, muß man einem Menschen radioaktives Eisen zuführen. Bei der Bildung neuer Blutkörperchen erhalten sie dann ihre Markierung. Da man, um mit Eisen markierte Blutkörperchen zu erhalten, stets einen Blutdonor benötigt, kommt die Anwendung von mit radioaktivem Eisen markierten Blutkörperchen für klinische Zwecke kaum in Betracht. Radioaktives Kalium $^{42}$K zeigte sich dagegen als durchaus brauchbar zur Markierung von roten Blutkörperchen *in vitro*.

Der Kaliumgehalt roter Blutkörperchen ist etwa 20mal größer als der von Blutplasma gleichen Gewichtes. Wandern $^{42}$K-Ionen vom Plasma, dem sie zugesetzt worden sind, in die Blutkörperchen und kehren sie nach einiger Zeit wieder ins Plasma zurück, um dann später wieder auszuwandern, so ist die Verweilzeit der $^{42}$K-Ionen aus dem erwähnten Grunde in den Blutkörperchen wesentlich höher als im Plasma. Die Blutkörperchen dienen als eine Art Mäusefalle für das *in vitro* in kurz dauerndem Versuche zugesetze $^{42}$K. Sie verlieren im Laufe einer Stunde nur etwa 3% ihres $^{42}$K-Gehaltes. Abb. 7, die

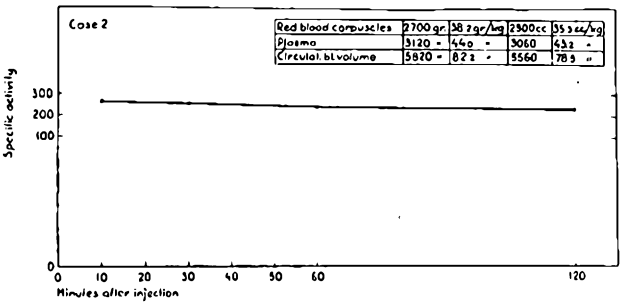



*Abb. 7.* Berechnung der Blutkörperchenmenge eines Menschen aus der Verminderung der Radioaktivität der injizierten, mit $^{42}$K markierten roten Blutkörperchen infolge Vermischung mit der zirkulierenden Blutmenge

einer gemeinsam mit NYLIN verfaßten Abhandlung entnommen ist, zeigt das Ergebnis einer Blutmengenbestimmung mit Hilfe von $^{42}$K markierten roten Blutkörperchen.

In der allerletzten Zeit gingen wir dazu über, eine natürliche radioaktive Substanz ThB zum Markieren der roten Blutkörperchen zu verwenden. Setzt man einer Blutprobe das Bleiisotop ThB zu, so sammelt sich bis zu 99% ThB in den Blutkörperchen an und bleibt darin besser verankert als $^{32}$P oder $^{42}$K. Während in den letztgenannten Fällen beträchtliche Aktivitäten im Plasma verbleiben und diese deshalb durch Zentrifugieren von den Erythrocyten getrennt werden müssen, befindet sich im Plasma nach ThB-Aktivierung nur eine unbedeutende Menge an der aktiven Substanz. ThB hat eine Halbwertzeit von nur 10,6 Stunden und verbleibt deshalb in den Patienten nur während einer kürzeren Zeit, was gleichfalls Vorteile mit sich bringt. Im Besitze eines nach OTTO HAHN dargestellten Radiothorpräparates, das leicht zu erhalten ist, gewinnt man mit ThB markiertes Blut am einfachsten, wenn man Sauerstoff durch das Radiothor enthaltende Gefäß streifen läßt und ihn dann durch die Blutprobe leitet. Ein Teil des mitgeführten Thorons (Thoriumemanation) zerfällt im Blut unter der Bildung von ThB.

Ich habe mich in meinem Vortrage darauf beschränken müssen, wenige Beispiele einzelner Anwendungsgruppen der radioaktiven Indikatoren zu bringen. Durch die leichte Zugänglichkeit von radioaktiven Materialien hat die Methode im Laufe der letzten Jahre eine immer steigernde Anwendung gefunden und wird vermutlich in der Zukunft eine noch wesentlich weitgehendere finden.

# Uperisation der Milch

Von Prof. Dr. H. Mohler

*Einleitung*

Heute ist es ein anerkannter Grundsatz, jede zum Konsum bestimmte Milch wegen der Möglichkeit der Übertragung von Krankheitskeimen durch Milch und Milchprodukte auf den Menschen[1] erst nach geeigneter Entkeimung zu genießen. Diese Vorsichtsmaßnahme gilt wie für andere Länder[2] auch für die Schweiz[3]. Hinzu kommt die zunehmende Tendenz zum «Kaltmilchtrinken», die eine trinkfertige Milch ohne Kochgeschmack erfordert.

Zur Erreichung dieses Zieles zeichnen sich zwei Wege ab: Erstens die von den Milchproduzentenorganisationen vorgeschlagene Stallsanierung im weitesten Sinne mit Einschluß der besseren Kühlung der Milch, Verkürzung der Transportzeiten usw. mit dem Ziel, die Milchqualität am Produktionsort zu steigern; zweitens die hygienische Richtung, der mit Rücksicht auf die Volksgesundheit das Primat zu geben ist, nämlich Schutz des Menschen durch Entkeimung der Milch *vor* der Abgabe an den Konsumenten. Das erste, jedenfalls zu erfüllende Programm ist langwierig und seit Jahrzehnten in Angriff genommen; es führt auch im besten Fall zu keiner «trinkfertigen» Rohmilch[4]. Für den anderen Weg stand vor zwei Jahren als praktisch durchführbares Verfahren die Pasteurisierung im Vordergrund[5].

Gegen die Pasteurisierung der Milch lassen sich Einwände erheben[6]. Durch die Pasteurisierung werden pathogene Keime vernichtet, nicht aber Sporen gewisser Bakterien und bestimmte nichtsporenbildende Arten, die sich rasch vermehren und der Milch einen unangenehmen Geruch und Geschmack verleihen, sofern sie nicht kühl gelagert wird. Somit zeigt auch pasteurisierte Milch nur eine beschränkte Haltbarkeit. Auch ist es richtig, daß eine hochwertige pasteurisierte Milch eine gute Rohmilch voraussetzt[7]. Zur Verhütung der Nachinfektion ist es zweckmäßig, pasteurisierte Milch in sterile Flaschen abzufüllen[8]. Durch die Pasteurisierung der Milch wird aber jedenfalls die hygienische Forderung, Schutz des Konsumenten vor Infektion, erfüllt.

Wenige Monate vor meiner Abreise nach dem Irak (Herbst 1951) wurde ich durch Oberingenieur H. C. Egloff auf ein neuartiges, eben zum Abschluß gekommenes Milchentkeimungsverfahren aufmerksam gemacht, das in jahrelanger Gemeinschaftsarbeit von den Firmen Alpura AG., Bern, und Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur, entwickelt worden war. Dieser Zusammenarbeit gingen längere Versuche durch den technischen Stab der Berneralpen Milchgesellschaften und der Ursina AG. voraus. Mit diesem als «Uperisation»[9] bezeichneten und auf Initiative von Generaldirektor K. Gressly ausgearbeiteten Verfahren soll Milch durch kurzes Erhitzen auf 150 °C völlig keimfrei werden, den Rohmilchcharakter beibehalten und über Wochen haltbar sein. Zwei damals im Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich orientierenderweise untersuchte Proben uperisierter Milch, die in Blechbüchsen hermetisch abgefüllt waren, erwiesen sich tatsächlich als praktisch keimfrei (in einer Probe waren gar keine Keime nachweisbar, in der anderen nur vereinzelte), und die Proben zeigten in Aussehen, Geruch und Geschmack mindestens den Charakter einer guten pasteurisierten Milch. Eigentlicher Kochgeschmack war nicht zu erkennen. Da bereits ausgedehnte Versuche über eine auffallende Haltbarkeit der uperisierten Milch vorlagen und mit diesem Verfahren offenbar eine pasteurisierte Milch ohne die Nachteile der Pasteurisierung zu gewinnen ist, eröffneten sich für die Lösung des Konsummilchproblems unerwartete Perspektiven. Nachdem ich in die Verfahrenstechnik sowie in bereits durchgeführte umfangreiche physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Versuche Einblick erhalten hatte, verblieb mir vor meiner Abreise nur noch die Aufgabe, der für die gesamte Milchwirtschaft der Schweiz bedeutungsvollen Sache durch einige Anregungen zu dienen. In der Zwischenzeit wurde vor allem die wissenschaftliche Seite des Verfahrens vertieft, und am 4. Juni 1952 fand nun in Konolfingen eine von Milch- und Ernährungswissenschaftlern aus Deutschland und der Schweiz besuchte

[1] Die Gefährlichkeit des bovinen Typus des Tuberkelbakteriums für den Menschen wurde nur allmählich erkannt, und von einer Übertragungsmöglichkeit der Brucellen auf den Menschen wußte man lange Zeit nichts. Auch Krankheitskeime, die vom Menschen stammen, können durch die Milch übertragen werden.

[2] Vgl. z. B. P. Kästli, *Die Übertragung von Krankheitskeimen durch den Konsum von Milch und Milchprodukten*, Bericht, genehmigt von der Generalversammlung des Internationalen Milchwirtschaftsverbandes am 15. August 1951 in Oslo.

[3] Die vor zwei Jahren erfolgte öffentliche Diskussion des Milchproblems in der Schweiz wurde zwar durch den Geschäftsbericht 1949 des Chemischen Laboratoriums der Stadt Zürich ausgelöst, doch hatte schon früher P. Kästli auf die ungenügende Qualität der schweizerischen Konsummilch hingewiesen (Mitt. Lebensm. Hyg. *39*, 46, 1948). Auch veterinärmedizinische Institute, die Naturforschende Gesellschaft Zürich, die Gesellschaft der Ärzte in Zürich u. a. befaßten sich mit dem Problem.

[4] Das geringe Milchquantum aus Ställen, deren Tiere unter ständiger Kontrolle stehen, fällt für das Gesamtproblem außer Betracht.

[5] Die gesetzlichen Grundlagen zur Einführung der zentralen Milchpasteurisierung in großen Konsumzentren sind in der Schweiz zwar noch nicht geschaffen worden, doch muß nun die als «trinkfertig» bezeichnete Milch vor der Abgabe an den Konsumenten durch den Käufer pasteurisiert oder abgekocht werden, sofern nicht «Vorzugsmilch» vorliegt. In den meisten Ländern, mit Ausnahme der Schweiz, gelangt in den Städten pasteurisierte Milch zum Verkauf, vgl. P. Kästli[2].

[6] Vgl. z. B. P. Kästli, Schweiz. Zbl. Milchwirtsch. *41*, Nr. 8 (1952).

[7] Stallsanierung und Pasteurisierung müssen zweifellos parallel gehen.

[8] Dies wirkt preissteigernd. Deshalb wurde – in Anlehnung an das Ausland – die Abgabe «offener» pasteurisierter Milch und ärztliche Überwachung des Molkereipersonals in Vorschlag gebracht.

[9] Anlehnung an die Bezeichnung «Ultrapasteurisation».

Arbeitstagung zur Vorführung und Diskussion der Uperisation statt[10]. Bei diesem Anlaß wurden Referate gehalten, über welche hier kurz berichtet werden soll. Dabei steht im Rahmen dieser Zeitschrift die verfahrenstechnische Seite im Vordergrund.

### Technische Grundlagen

Eingangs wurde erwähnt, daß, wenn eine richtig pasteurisierte Milch frei ist von pathogenen Bakterien, sie doch nicht als keimfrei betrachtet werden darf, denn immer noch enthält sie Bakteriensporen und andere hitzebeständige Bakterienarten. Jede Verbesserung der Milchkonservierung hat diesem Umstand Rechnung zu tragen. Sporen und hitzebeständige Bakterien werden erst von Temperaturen zwischen etwa 130 bis 150 °C, die also wesentlich höher liegen als die Pasteurisierungstemperatur (bei der sogenannten Hocherhitzung beträgt sie mindestens 85 °C), geschädigt. Mit solchen Temperaturen nimmt aber die Gefahr der Beeinträchtigung lebenswichtiger Milchbestandteile ganz wesentlich zu. Im vornherein kamen daher nur ganz kurze Erhitzungszeiten in Frage. Andererseits mußte auf Grund der Erfahrungen bei der Fabrikation von Dauermilchprodukten Luftsauerstoff nach Möglichkeit ausgeschlossen werden.

In Abb. 1 ist eine vollständige Uperisationsanlage schematisch dargestellt. Die wesentlichen Teile sind: Entlüftung, Vorwärmung, Hocherhitzung und Expansion. In der ersten Phase wird der Milch Luft entzogen, was eine Schädigung des Vitamins C bei der Hocherhitzung verhindern soll. Die Erwärmung erfolgt in zwei Stufen, und zwar in einem Röhrenerhitzer von der in der Milchindustrie üblichen Bauart und dann im «UP-Kopf», der wohl als wesentlicher Teil der Anlage zu betrachten ist. Hier erfolgt eine schockartige Erhitzung bei rund 150 °C durch Dampfinjektion. In einem nachfolgenden Behälter wird die unter Druck stehende hocherhitzte Milch entspannt, wobei eine partielle Wasserdampfdestillation stattfindet und ein Homogenisationseffekt eintritt.

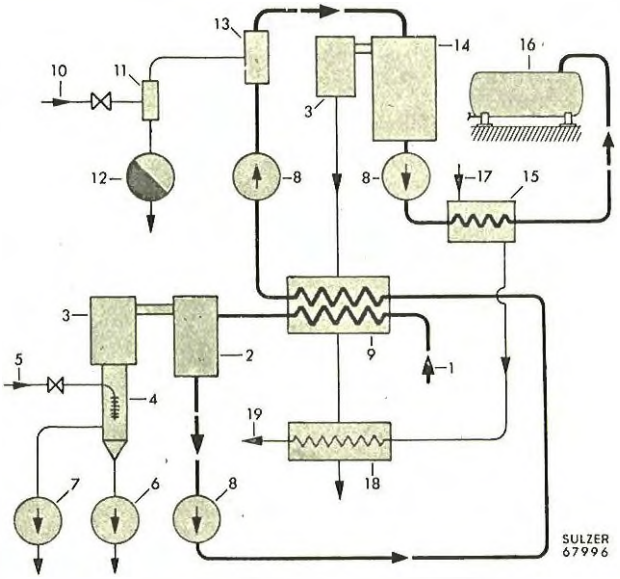



*Abb. 1.* Prinzipschema der Uperisation

| | |
|---|---|
| 1 Milcheintritt | 11 Dampfreiniger |
| 2 Entlüftungsbehälter | 12 Kondenstopf |
| 3 Tropfenabscheider | 13 Uperisator |
| 4 Kondensator | 14 Expansionsgefäß |
| 5 Kühlwassereintritt | 15 Milchkühler |
| 6 Kondensatpumpe | 16 Milchlagertank |
| 7 Vakuumpumpe | 17 Kühlwassereintritt |
| 8 Milchpumpen | 18 Wärmerückgewinnungsboiler |
| 9 Röhrenerhitzer | 19 Warmwasseraustritt |
| 10 Dampfeintritt mit Regulierstation | |

Das Studium der *Dampfkondensation im Flüssigkeitsstrom* war daher ein wesentliches verfahrenstechnisches Problem. Hierüber referierte Dr. L. Piatti, Wissenschaftliches Laboratorium der Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur. Wir geben hier den Inhalt seines Autoreferates wieder.

Um Milch auf die zum Uperisieren erforderliche Temperatur zu bringen, ist es notwendig, dieses Erhitzen *rasch* und *gleichmäßig* durchzuführen. Rasch und gleichmäßig deshalb, weil ja jede unerwünschte physikalische und chemische Veränderung der Milch – insbesondere durch örtliches Überhitzen – zu vermeiden ist.

Beim Einführen von Dampf in die Milch bilden sich vorerst in dieser Flüssigkeit Dampfblasen, die nach kurzer Zeit infolge der eintretenden Kondensation des Dampfes verschwinden. Sie sind aber zunächst vorhanden, und an der Grenzfläche Dampf–Milch verlaufen Erscheinungen, die für eine schädliche Veränderung von Milchbestandteilen von Bedeutung sein können. An dieser Grenzfläche Dampf–Milch wird nämlich Eiweiß angereichert, da durch eine solche Konzentrationserhöhung die Oberflächenspannung der Milch an der Grenzfläche herabgesetzt wird. Stoffe, die die Grenzflächenspannung erniedrigen, wandern ja stets an solche Stellen. Ob diese Anreicherung von Eiweiß an der Grenzfläche durch Gibbssche Adsorption bewirkt wird, ist zweifelhaft, die Tatsache der Anreicherung selbst ist aber unbestritten[11, 12]. Diese Grenzschicht höherer Eiweißkonzentration wird nun der verhältnismäßig hohen Temperatur des Dampfes ausgesetzt. Um nämlich die Milch auf die gewünschte Behandlungstemperatur zu bringen, ist Dampf von höherer Temperatur als die zu erreichende Flüssigkeitstemperatur notwendig. Es erfolgt also eine Wärmeeinwirkung auf die verhältnismäßig stabile Eiweißgrenzschicht. Durch Kondensation infolge der eintretenden Abkühlung des Dampfes unter die Siedetemperatur des Wassers bei dem Arbeitsdruck verschwinden nun die Blasen. Dieses Verschwinden ist jedoch mit dem Freiwerden von Energie verbunden. Es handelt sich bei dem Zusammenbruch dieser Hohlräume um Erscheinungen, die denjenigen der Kavitation ähnlich sind. Es können dabei lokale Druckstöße in der

[10] Vgl. H. Pinner, *Deutsche Milchwirtschaftler in der Schweiz*, Dtsch. Molkerei-Ztg. *73*, 746 (1952).

[11] J. J. Bikerman, *Surface Chemistry*, S. 150, New York 1948.

[12] H. Freundlich, *Kapillarchemie*, 4. Auflage, S. 1033, Leipzig 1930.

Größenordnung von mehreren tausend atü auftreten. Auch die freiwerdende Oberflächenenergie beim Verschwinden der Oberfläche ist dabei von Einfluß, ebenso die Kondensationswärme. Unerwünschte Einwirkungen auf Milchbestandteile können daher dann auftreten, wenn die Kondensation des Wasserdampfes in der Milch nicht so geführt wird, daß sie rasch und unter intensivem Vermischen beider Phasen erfolgt. Es war also anzustreben, daß die in einer solchen Vorrichtung zum Erhitzen der Milch herrschende Strömung eine *turbulente Strömung* ist.

Über die Verhältnisse, wie sie bei der Kondensation von Dampf in strömenden Flüssigkeiten herrschen, wurde bisher in der Literatur kaum etwas veröffentlicht. Es mußten daher zunächst die wissenschaftlichen Grundlagen geschaffen werden, die für die Konstruktion einer einwandfrei arbeitenden Vorrichtung zum gleichmäßigen Erhitzen von strömender Milch durch kondensierenden Dampf notwendig ist. Aus diesem Grunde war es notwendig, in den Laboratorien der Firma Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur, die nötige *Grundlagenforschung* durchzuführen, die zeigen sollte, wie eigentlich die Dampfkondensation in einer strömenden Flüssigkeit verläuft, insbesondere dann, wenn diese Strömung turbulent ist.

Die Gesetze der Strömungen in Rohren – oder auch in Apparaten – sind in der Fachliteratur behandelt[13]. Es sei jedoch kurz hervorgehoben, daß der Strömungstechniker bekanntlich im wesentlichen zwischen *laminarer* und *turbulenter Strömung* unterscheidet[14].

Beobachtet man die Flüssigkeitsbewegungen in einem Glasrohr unter Einführung eines Farbstrahls, so erkennt man bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten ein scharfes Abzeichnen des Farbfadens von der übrigen Flüssigkeit. Dies ist die *Laminarbewegung*. Bei größerer Geschwindigkeit wird der Farbfaden unruhig und schließlich verschwindet er infolge Durchmischung vollständig. Die Strömung ist dann *turbulent*. Für diese letztere Strömungsform – also die turbulente – ist charakteristisch, daß sich der Hauptströmung Geschwindigkeitsschwankungen überlagern, die sich örtlich und zeitlich – und zwar sowohl in ihrer Größe als auch in ihrer Richtung – verhältnismäßig schnell ändern. Man kann sich diese Strömungsart, wenn auch grob, so vorstellen, daß sich gewisse Flüssigkeitsbereiche, Turbulenzballen genannt, parallel, quer und schräg zur Hauptströmungsrichtung bewegen und nach einer Wegstrecke von der Größenordnung ihres eigenen Durchmessers zerfallen, sich zerteilen und unter Zusammenfassen anderer Bestandteile der Flüssigkeit neu bilden. In Längs- und Querrichtung findet somit ein intensives Durchmischen statt. Bei laminarer Strömung haben die einzelnen Flüssigkeitsteilchen nicht überall die gleiche Geschwindigkeit. In einem geraden Rohr z. B. herrscht nach Durchlaufen der sogenannten Anlaufstrecke eine parabolische Geschwindigkeitsverteilung. Die Grenzschicht an der Wandung hat dabei einen so geringen Wärmeübergang, daß in Berührung mit einer heißen Oberfläche eine (z. B. bei Milch schädliche) Überhitzung erfolgt. Eine solche Geschwindigkeitsverteilung zeigt schematisch Abb. 2.

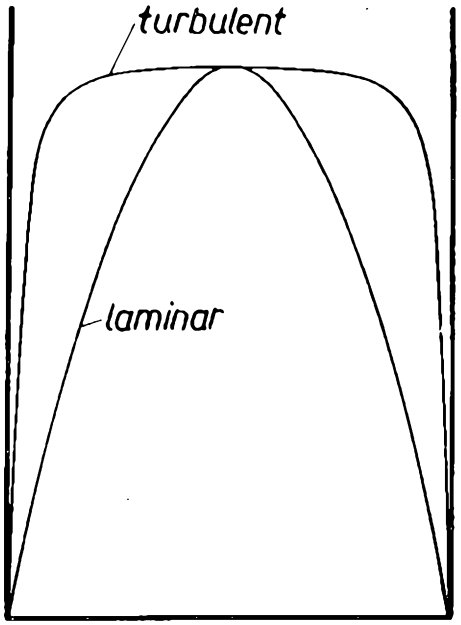



*Abb. 2.* Schematische Geschwindigkeitsverteilung bei laminarer und bei turbulenter Strömung einer Flüssigkeit in einem Rohr. Die höhere Geschwindigkeit der Grenzschicht bei turbulenter Strömung ist für den Wärmeübergang günstiger

Eine derartige Strömung herrscht nur im Gebiet unterhalb der sogenannten kritischen REYNOLDS-Zahl $Re_k$, bei der die laminare in die turbulente Strömung übergeht. Eine Strömung schlägt dann vom laminaren zum turbulenten Verhalten um, wenn die Zähigkeitskräfte nicht mehr in der Lage sind, in der Strömung einmal aufgetretene Störungen aufzuzehren und abklingen zu lassen. Dies wird durch die Beziehung $\frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}}$ ausgedrückt, ein dimensionsloses Verhältnis, das ein bedeutender physikalischer Parameter der gesamten Strömungslehre ist. Diese Beziehung ist die schon erwähnte REYNOLDS-Zahl *Re*.

Solche strömungstechnische Gesetze waren u. a. zu berücksichtigen, als mit Hilfe einer dazu aufgebauten Apparatur die Erscheinungen studiert wurden, die beim Kondensieren von Dampf in einer strömenden Flüssigkeit auftreten. Wesentlich war dabei auch die Feststellung des Einflusses der Beziehung zwischen der Temperatur des eintretenden Dampfes und derjenigen der Flüssigkeit.

Es wurde dazu eine Apparatur aufgebaut, die aus Abb. 3 ersichtlich ist.

Durch ein Quarzrohr strömte Wasser mit konstanter Geschwindigkeit und unter einem bestimmten Druck.

[13] L. PRANDTL-TIETJENS, *Hydro- und Aerodynamik*, Berlin 1929 und 1931; B. ECK, *Technische Strömungslehre*, Berlin 1949.

[14] Vgl. F. KLUGE, *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 3. Auflage, 1. Band, S. 18 ff., München-Berlin 1951.

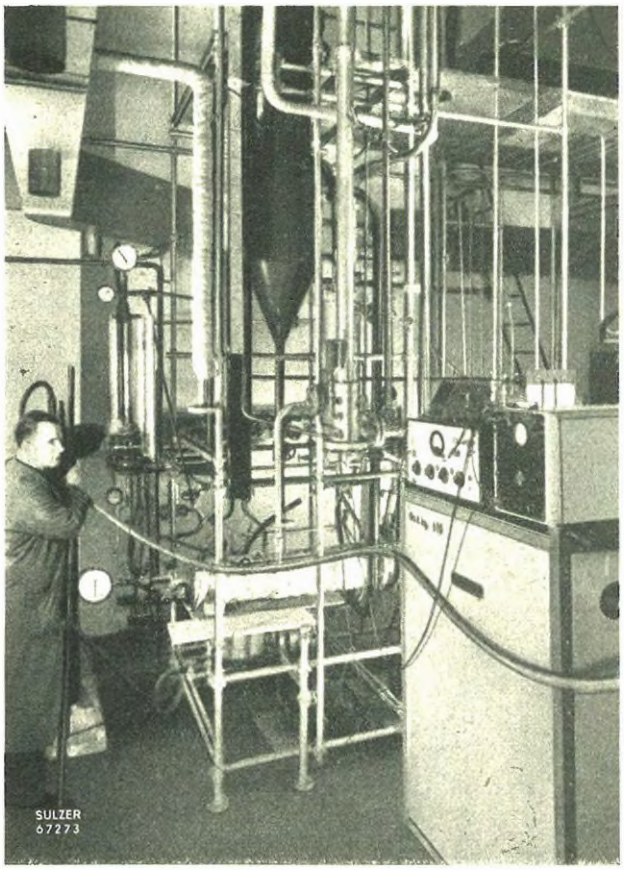



*Abb. 3*
Stroboskopische Untersuchungen und Schallfrequenzmessungen im Versuchslaboratorium der Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

Dampf von verschiedenem, aber bei den einzelnen Versuchen konstantem und genau gemessenem Druck wurde in die Flüssigkeit eingeführt. Es sollte damit insbesondere die Abhängigkeit der Kondensation von dem $\Delta t$ zwischen Dampf und Wasser ermittelt werden. Dazu wurde Dampf durch Düsen verschiedener Bauart und in verschiedener Richtung zum Flüssigkeitsstrom in das Wasser eingeführt. Die Kondensation des Dampfes wurde mit Hilfe eines Stroboskopes photographisch aufgenommen, wobei intensive Lichtblitze (50 000 Volt) von einer Dauer von $10^{-6}$ Sekunden angewendet wurden.

Von den zahlreichen und systematischen Messungen zeigt Abb. 4 beispielsweise einige Aufnahmen. Es ist daraus ersichtlich, wie bei Verwendung einer Düse mit einem kreisförmigen Querschnitt von 0,2 mm und einem $\Delta t$ zwischen Dampf und Flüssigkeit von 76,8 °C der Kondensationsweg sehr kurz ist. Mit abnehmender Differenz der Temperaturen von Dampf und Wasser wird – wie die folgenden Bilder zeigen – der Weg des Dampfes bis zur vollständigen Kondensation allmählich länger. Während bei größerem $\Delta t$ die Kondensation in kurzer Entfernung vom Dampfeintritt vollständig ist, erfolgt bei Verkleinerung des $\Delta t$ eine Aufteilung des Dampfes in getrennt kondensierende Blasen.

Die Untersuchungen zeigten auch deutlich den Einfluß der Düsenform auf die Dampfkondensation durch Vergleich des Kondensationsweges bei Verwendung einer Düse mit runder Öffnung und einer Schlitzdüse.

Aus allen Aufnahmen ist gut ersichtlich, wie stark der Kondensationsweg und die Form des kondensierenden Dampfstrahls von der Differenz zwischen der Temperatur der Flüssigkeit und derjenigen des eintretenden Dampfes abhängen. Wesentlich dabei ist auch die Menge des in die Flüssigkeit in der Zeiteinheit eintretenden Dampfes. Von Bedeutung ist außerdem sein Strahlwinkel. Die Aufnahmen zeigen jedenfalls deutlich, daß es möglich ist, die Kondensation sehr rasch erfolgen zu lassen oder aber auch in ein Gebiet zu gelangen, in welchem die Kondensation so langsam erfolgt, daß beide Phasen ein verschwommenes Gemisch ergeben.

Die Kondensation von Dampf in einer Flüssigkeit erfolgt stets unter gleichzeitiger Bildung von Schallwellen. Es ist ja allgemein bekannt, daß eine solche Kondensation mit einer Geräuschentwicklung verbunden ist. Außer den hörbaren Schallwellen tritt jedoch auch Ultraschall auf. Solche Ultraschallwellen können nun auf Milch ungünstige, aber auch günstige Wirkungen ausüben. Aus diesem Grunde wurden auch die während der Kondensation erzeugten Ultraschallschwingungen mit Hilfe eines Oszillographen aufgenommen.

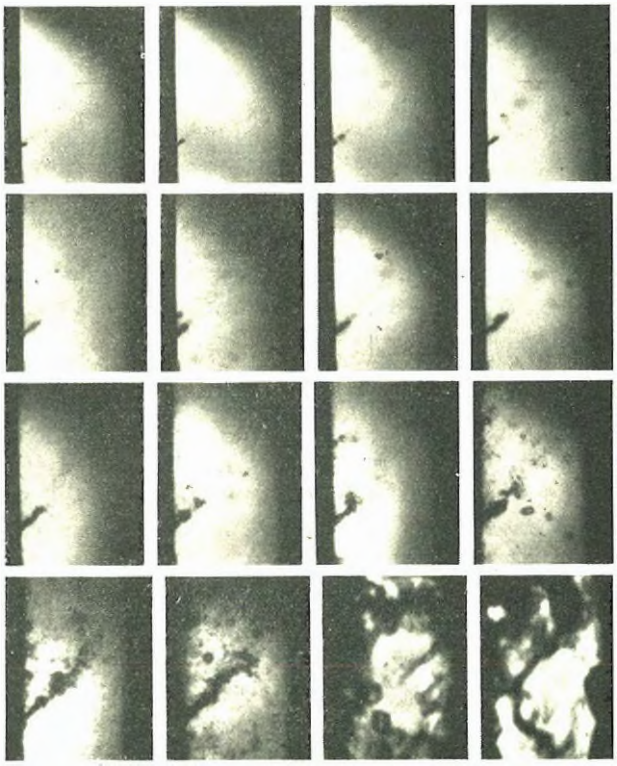


*Abb. 4.* Stroboskopische Aufnahme des Kondensationsweges von Dampf in Flüssigkeit. Mit abnehmender Differenz der Temperaturen von Flüssigkeit und Dampf wird der Kondensationsweg des aus einer Runddüse von 0,2 mm Querschnitt strömenden Dampfes zunehmend länger, und es tritt schließlich die Bildung eines wolkigen Gemisches ein

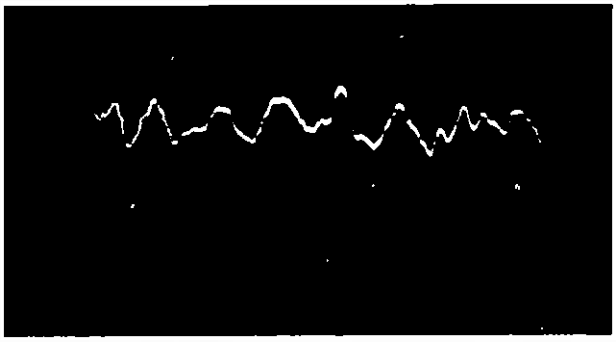


*Abb. 5.* Oszillogramm der bei der Kondensation von Wasserdampf von 8,5 atü in Wasser von 120 °C auftretenden Schallfrequenzen (Schlitzdüse mit einer Öffnung von 1,5 mm)

Abb. 5 zeigt die Aufnahme eines solchen Oszillogrammes, wie es bei der Kondensation von Wasserdampf von 8,5 atü in Wasser von 120 °C und unter Verwendung einer Schlitzdüse mit einer Öffnung von 1,5 mm erhalten wurde. Abb. 6 gibt in graphischer Form die Beziehung zwischen Wassertemperatur, Wasserdruck und Dampfdruck einerseits und der relativen Schallintensität anderseits wieder. Wie die Betrachtung dieser Kurven zeigt, ist es möglich, durch Wahl der Düsenform mit den Schallintensitäten auch zu Extremwerten nach oben oder nach unten zu gelangen.

In diesem Rahmen konnte naturgemäß nur ein allgemeiner Überblick über die durchgeführte Behandlung des Problems der Kondensation von Dampf in strömenden Flüssigkeiten gegeben werden. Die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse ermöglichte es jedoch, eine Vorrichtung zu konstruieren, die sowohl für die Schonung der Milch beim Erhitzen als auch in wärmetechnischer Hinsicht optimale Bedingungen zu erreichen gewährleistet.

### Untersuchungsergebnisse

Schon vor der Arbeitstagung vom 4. Juni 1952 lagen Gutachten von Laszt, Burri und Bernhard über Eigenschaften uperisierter Milch vor.

Prof. Dr. L. Laszt, Chef der Abteilung für Ernährungsphysiologie der Universität Fribourg, kommt auf Grund eines etwa 600 Tage dauernden Tierversuches zum Schluß, daß uperisierte Milch bezüglich ihres Nährwertes keine Nachteile zeigt und wegen ihrer Keimfreiheit der gewöhnlichen pasteurisierten Milch vorzuziehen ist.

Prof. Dr. R. Burri, der inzwischen leider verstorbene ehemalige Vorsteher der Eidgenössischen Milchwirtschaftlichen und Bakteriologischen Anstalt Liebefeld-Bern, zog auf Grund eingehender bakteriologischer Untersuchungen die Folgerung, daß, vom bakteriologischen Standpunkt aus gesehen, mit der Uperisation ein Novum geschaffen worden sei, denn eine Milch mit annähernd Rohmilchcharakter, die auf Grund ihrer Keimfreiheit in größeren Quantitäten eine praktisch unbeschränkte Zeit aufbewahrt werden könne, habe bisher nicht existiert. Um die Bedeutung der Uperisation klarzumachen, stellte er im wesentlichen folgende begriffliche Klassifikation auf:

Die *Pasteurisierung* im bisher bekannten Verfahren liefert ein nach Aussehen und Geschmack der Rohmilch sehr nahestehendes Produkt, das frei ist von nichtsporenbildenden Krankheitskeimen, aber noch andere Keimarten im lebenden Zustand enthält. Aus diesem Grund zeigt die pasteurisierte Milch eine sehr beschränkte Haltbarkeit.

Die *Sterilisation* im Autoklav liefert eine von sämtlichen lebenden Keimen befreite und darum praktisch unbeschränkt haltbare Milch. Aussehen und Geschmack dieser Milch sind unvorteilhaft verändert auf Grund von chemischen Umsetzungen, die infolge der starken Erhitzung eingetreten sind.

Die *Uperisation* liefert wie die Pasteurisierung ein nach Aussehen und Geschmack der Rohmilch sehr ähnliches Produkt, das nicht nur frei von krankmachenden Organismen ist, sondern überhaupt keine lebenden Mikroorganismen enthält. Uperisierte Milch vereinigt demnach die Vorteile der pasteurisierten und sterilisier-

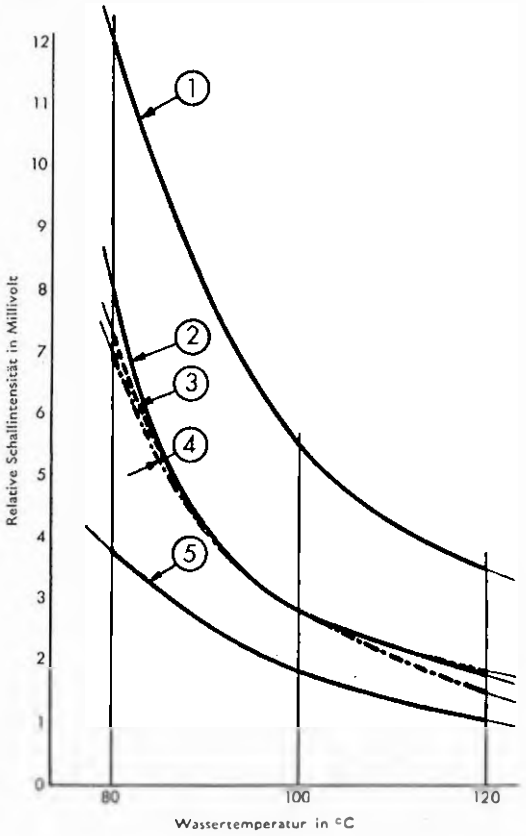



*Abb. 6.* Abhängigkeit der relativen Schallintensität von den Kondensationsbedingungen

1 Schlitzdüse 0,3 mm Breite
2 Runddüse 0,4 mm Querschnitt
Lochachse 45 ° zur Strömungsrichtung
3 Runddüse 1,5 mm Querschnitt
Lochachse 45 °
entgegengesetzt zur Strömungsrichtung
4 Runddüse 1,5 mm Querschnitt
Lochachse 45 ° zur Strömungsrichtung
5 Runddüse 0,2 mm Querschnitt
Lochachse 45 ° zur Strömungsrichtung

Wasserdruck 6 atü; Dampfdruck 8,5 atü

ten Milch, ohne mit den Nachteilen dieser Milchsorten behaftet zu sein.

Prof. Dr. K. BERNHARD, Vorsteher des Physiologisch-Chemischen Institutes der Universität Basel und des Schweizerischen Vitamininstitutes, stellte fest, daß uperisierte Milch der pasteurisierten Milch ernährungsphysiologisch und biologisch in keiner Weise nachstehe, besonders auch im Hinblick auf den Vitamingehalt.

An der Tagung selbst referierten neben Dr. PIATTI auch A. JATON, Leiter des Zentrallaboratoriums der Ursina AG., über «Wissenschaftliche und technische Probleme bei der Uperisation», Dr. P. HAERRY über «Oxydations- und Reduktionsvorgänge der Uperisation» und Dr. A. FUCHS über «Biologische und physiologische Merkmale der uperisierten Milch». Leider ist es nicht möglich, hier auf die interessanten, im Zentrallaboratorium der Ursina AG. in Konolfingen durchgeführten Untersuchungen näher einzugehen. Wir greifen lediglich zwei Fragen, nämlich das Enzymproblem und den Einfluß der Dampfinjektion auf die Zusammensetzung der Milch, heraus.

In der Milch kommen, wie in allen tierischen und pflanzlichen Lebensmitteln, zahlreiche Enzyme (Fermente[15]), die teils originären Ursprungs sind, teils von Bakterien allmählich gebildet werden. Durch die Erhitzung der Milch werden neben Bakterien auch Enzyme ganz oder teilweise zerstört. Zum Nachweis einer erfolgten Erhitzung der Milch sind daher auch Enzymreaktionen anwendbar. In Frage stehen Peroxydase, Phosphatase, Amylase und Reduktase[16], wovon die beiden ersteren vorzugsweise angewendet werden. Zurzeit steht die Phosphatase im Vordergrund. Sie gehört zu den Esterasen und hat die Fähigkeit, aus organischen, phosphorhaltigen Verbindungen Phosphorsäure abzuspalten. Ihre Abwesenheit in der Milch spricht für eine zur Abtötung der Tuberkelbakterien genügende Erhitzung. Nach dem Bericht von Dr. FUCHS wurden in uperisierter Milch unmittelbar nach der Fabrikation und nach verschieden langer Lagerungszeit der Milch Peroxydase, Lipase und Reduktase nicht mehr nachgewiesen. Außergewöhnlich verhielt sich jedoch die Phosphatase. Durch vergleichende Untersuchungen in den Zentrallaboratorien der «United Dairies» in London und in Konolfingen wurde erwiesen, daß in Milch unmittelbar nach der Uperisation keine Phosphatase mehr feststellbar ist; nach einer mehrtägigen Lagerung wird dieser Nachweis jedoch positiv. Die bisher in Konolfingen durchgeführten umfangreichen Versuche sprechen für eine Reaktivierung der ursprünglich vorhandenen Phosphatase. Auf Grund bestehender lebensmittelpolizeilicher Vorschriften müßte eine solche Milch beanstandet werden, da ein positiver Phosphatasetest als Hinweis auf eine ungenügende Erhitzung der Milch bewertet wird. In Berücksichtigung der Keimfreiheit uperisierter Milch wäre in diesem Fall ein solcher Schluß irrig. Im Gegenteil, bei der Beurteilung uperisierter Milch ist dieser Befund in Verbindung mit dem Trübungstest von ASCHAFFENBURG dahin zu interpretieren, daß bei der Uperisation eine schonende, d. h. in biologischer Hinsicht vorteilhafte Erhitzung stattgefunden hat.

Die zweite Frage, die wir herausgreifen, ist die im UP-Kopf stattfindende Dampfinjektion. Sie wird durch die anschließende partielle Wasserdampfdestillation sofort kompensiert. Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse sprechen praktisch für eine Erhaltung der ursprünglichen Milchzusammensetzung. Eine weitere Diskussion dieser Frage dürfte sich erübrigen, nachdem das Eidgenössische Gesundheitsamt in Bern die Uperisation der Milch als ein zweckmäßiges Verfahren zur Milchentkeimung anerkannt hat.

## Schlußbemerkungen

Es ist bemerkenswert, in welch kurzer Zeit nach ihrem Bekanntwerden die Uperisation die Zustimmung sachverständiger Kreise gefunden hat. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß nicht nur eine technisch sorgfältig ausgearbeitete und gute Lösung vorliegt, sondern daß sie in einem richtigen Zeitpunkt gefunden wurde. Die Bedeutung der Lösung des Problems erhellt ohne weiteres aus der Einleitung. Heute ist es möglich geworden, eine keimfreie, biologisch wertvolle Milch von Rohmilchcharakter, ohne Kochgeschmack von langer Haltbarkeit in den Verkehr zu bringen, d. h. eine gute pasteurisierte Milch ohne ihre Nachteile. Diese Tatsache ist für Produzent und Konsument gleich wichtig. Der Weg für die Versorgung großer Konsumzentren mit einwandfreier Milch dürfte damit gewiesen sein. Die Beschreitung dieses Weges erscheint um so dringlicher, als es nicht mehr länger zu verantworten ist, den Konsumenten ohne Schutz zu lassen[17]. Aber auch der Produktion und dem Handel eröffnen sich neue Perspektiven für Lagerung, Transport und Verteilung der Milch[18].

Auch wissenschaftlich ist ein interessantes Objekt entstanden. Die Probleme wurden im Referat von A. JATON im wesentlichen umrissen. Sie liegen auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik, der Biologie und der Physiologie (Übertragung der im Tierversuch gewonnenen Erkenntnisse auf den Menschen) sowie der Analyse und Beurteilung uperisierter Milch und ihre Unterscheidung von Rohmilch, pasteurisierter und sterilisierter Milch (wie Lumineszenz im WOODschen Licht und Methylenblauprobe bei Kochtemperatur). Weitschichtige Versuche sind bereits eingeleitet, und es ist verständlich, daß an der Lösung der verschiedenen Fragen in erster Linie Schweizer Forscher interessiert sind.

[15] B. FLASCHENTRÄGER und E. LEHNARTZ, *Physiologische Chemie*, 1. Band, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951.

[16] H. JANECKE, *Über die Milchphosphatase*, Dtsch. Lebensm.-Rdsch. *46*, 202 (1950).

[17] Bis ein billigeres Packungsmaterial als Glas gefunden ist, kommt die Abgabe «offener» uperisierter Milch in Frage.

[18] Die Uperisation ist auch auf andere Flüssigkeiten als Milch anwendbar. Es eröffnen sich ebenfalls für verschiedene Milchprodukte neue Perspektiven, worauf hier nicht näher eingetreten werden konnte.

# L'origine du nom de Fuchsine

Nous devons à l'obligeance de Monsieur H. P. TEUNISSEN, membre ordinaire de l'Office des Brevets aux Pays-Bas, une note qui intéressera notamment les spécialistes des matières colorantes, et qui établit l'origine du nom de la Fuchsine, une des plus anciennes matières colorantes fabriquées industriellement. Ici même – et c'est là l'origine des recherches de M. TEUNISSEN – G. DE MONTMOLLIN[1] a écrit dans un article intitulé «Das schweizerische Patentgesetz und dessen Revision vom Standpunkt der chemischen Industrie», entre autre ce qui suit: «Heute ist es noch ein ungelöstes Problem, ob das Fuchsin auf Grund des Namens der Gebrüder RENARD – *renard* heißt auf Deutsch bekanntlich Fuchs – oder auf Grund der Blume ‚Fuchsia' diesen Namen erhielt.» Or, relisant le texte des brevets originaux de RENARD, M. TEUNISSEN y trouva le passage suivant: «Nous désignons cette matière sous le nom de fuchsine à cause de sa ressemblance avec la couleur de la fleur de fuchsia.»[2] Le débat est donc clos en faveur de la fleur. Ne se contentant toutefois pas de ce résultat, M. TEUNISSEN s'est encore astreint à élucider l'origine du nom de la fleur: Dans son ouvrage *Species Plantarum* (1753), le grand naturaliste suédois CAROLUS LINNAEUS (LINNÉ) a donné à la plante le nom de fuchsia en l'honneur de LÉONARD FUCHS, médecin et botaniste allemand (1501–1566), nommé souvent un des pères de la botanique. En fin de compte, la fuchsine doit donc tout de même son nom à un patronymique. Rédaction

[1] Chimia 2, 186 (1948).

[2] Demande de brevet nº 22 706 en date du 8 avril 1859.

# Ein einfaches Verfahren zur Herstellung hochbrechender dünner Schichten auf Glas

Hochbrechende dünne Schichten aus dielektrischen Stoffen auf Glas spielen in der technischen Optik eine Rolle, beispielsweise als verlustfreie Strahlenteiler oder als Komponenten von Mehrfachschichten zur Reflexverminderung. Es ist bereits eine größere Anzahl derartiger Substanzen bekannt, die sich durch Aufdampfen im Hochvakuum oder durch Kathodenzerstäubung mit nachfolgender Reaktion im Füllgas auf Glasoberflächen aufbringen lassen, wobei Werte des Brechungsindex von 1,5 bis ca. 3 erhältlich sind[1]. Eine wegen ihrer Härte und ihres hohen Index viel verwendete Substanz ist das Titandioxyd, bei welchem jedoch die Herstellung absorptionsfreier Schichten nach den erwähnten Verfahren gewisse Schwierigkeiten bietet.

Es wurde nun gefunden, daß sich sehr gute und absorptionsfreie Titandioxydschichten durch Aufbringen von Lösungen organischer Titanverbindungen auf die zu beschichtenden Glasflächen erhalten lassen. Ein Überschuß an Lösung wird dabei durch Abzentrifugieren entfernt. Nach Abdunsten des Lösungsmittels werden die verbleibenden organischen Titanverbindungen augenblicklich durch die Luftfeuchtigkeit hydrolysiert, so daß eine aus Titansäure, Titanhydroxyd oder Titanoxyhydraten bzw. einem Gemisch derselben bestehende Schicht zurückbleibt. Diese weist zunächst eine geringe Haftfestigkeit und einen niedrigen Brechungsindex auf, kann aber durch Wärmebehandlung bei 200 °C in eine sehr harte, festhaftende und äußerst beständige Schicht von Titandioxyd mit einem Index 2,3 übergeführt werden.

Geeignete Ausgangslösungen[2] lassen sich beispielsweise durch Eintropfen von Titantetrachlorid in Alkohole, Äther, Ester, Ketone, organische Säuren, Säurechloride, heterozyklische Verbindungen u. a. gewinnen. Die Dicke der verbleibenden Schicht läßt sich dabei durch die Konzentration und die Tourenzahl beim Zentrifugieren leicht regeln.

Es wurde ferner gefunden, daß durch Beimengen von polymeren Kieselsäureestern in verschiedener Konzentration zu den Ausgangslösungen Mischschichten erhalten werden können, deren Index jeden gewünschten Wert zwischen 1,45 und 2,3 aufweist.

Auf ganz analoge Weise gelingt auch die Herstellung von absorptionsfreien Schichten aus den Oxyden von Aluminium und Zinn.

*Summary:* Solutions of organic titanium compounds obtained by reaction of titanium tetrachloride with alcohols, ethers, esters, ketones, and other organic substances yield hard and absorptionfree titanium dioxide layers on glass by centrifuging the solution onto the surface and baking the hydrolyzed precipitate at 200 °C.

H. BRUGGER
Laboratorium der Kern & Co. AG, Aarau

[1] K. HAMMER, Optik *3*, 495 (1948).

[2] N. N. CULLINANE und S. J. CHARD, Nature *164*, 710 (1949). Dort auch weitere Literatur.

## Chronique Chronik Cronaca

*Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.* Am 1. August 1952 fand im Ständeratssaal in Bern der festliche Gründungsakt des Schweizerischen Nationalfonds der wissenschaftlichen Forschung statt. An diesem Festakt beteiligten sich die Abgesandten der schweizerischen Universitäten und Hochschulen und die Vertreter von eidgenössischen und kantonalen Behörden, wissenschaftlichen Vereinigungen und Berufsverbänden sowie von kulturellen und wirtschaftlichen Institutionen.

Oberstes Organ ist der Stiftungsrat, der aus höchstens fünfzig Mitgliedern besteht. Vertreter sind die sieben kantonalen Universitäten, die Eidgenössische Technische Hochschule und die Handelshochschule St. Gallen mit je zwei Mitgliedern. Dazu kommen je zwei Vertreter der Schweizerischen Geisteswissenschaftlichen Gesellschaft, der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft und der Schweizerischen Akademie der medizinischen Wissenschaften. Je einen Vertreter entsenden in den Stiftungsrat der Schweizerische Schulrat, der Schweizerische Juristenverein und die Schweizerische Gesellschaft für Statistik und Volkswirtschaft. Mit drei Delegierten ist die Konferenz der kantonalen Erziehungsdirektoren beteiligt. Der Bundesrat bezeichnet je einen Delegierten des Nationalrates und des Ständerates sowie einen Vertreter der am Nationalfonds besonders interessierten Departemente. Von weiteren kulturellen und wirtschaftlichen Institutionen und Berufsverbänden hat je ein Vertreter Sitz und Stimme im Stiftungsrat. Präsident des Stiftungsrates ist Prof. Dr. J. KÄLIN (Fribourg).

Der Nationale Forschungsrat, dem in der Tätigkeit des Nationalfonds die Hauptarbeit obliegt, besteht aus neun Mitgliedern und drei Suppleanten. Sie sind «unter Berücksichtigung der Hauptgebiete der Wissenschaften aus dem Kreise der schweizerischen Wissenschafter zu wählen». Zum Präsidenten wurde der Initiant der Schaffung des Nationalfonds, Prof. Dr. A. VON MURALT (Bern), der bekannte Physiologe und Präsident der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch, bezeichnet.

*Gesellschaft ehemaliger Studierender der ETH.* Die im Jahre 1869 in Zürich gegründete Gesellschaft ehemaliger Studierender der Eidgenössischen Technischen Hochschule (GEP) hielt am 31. August und 1. September in Interlaken ihre 50. Generalversammlung ab. Die 50. Generalversammlung wurde von der «Schweizerischen Bauzeitung», dem auch der GEP dienenden Publikationsorgan des «Schweizerischen Ingenieur- und Architektenvereins», zum Anlaß genommen, Tätigkeit und Zielsetzung der Gesellschaft zu beleuchten.

Die GEP steht heute unter dem Präsidium von Professor STOLL, Basel. Sie zählt gegenwärtig 5706 Mitglieder im Inland und im Ausland. Ihre heutige Tätigkeit bewegt sich in der früheren Tradition. Was die Angelegenheit der ETH betrifft, lebt die Gesellschaft jetzt in einer ruhigen Periode, was nicht ohne viele Kämpfe erreicht wurde. Denn erst nach und nach fanden sich die Behörden zu den schon um das Jahr 1880 geforderten Maßnahmen bereit, nämlich: eine bessere Vorbildung der Studierenden, die nach der Auffassung der GEP die gleiche Allgemeinbildung wie die Universitätsstudenten besitzen sollten, sowie eine bessere Vertretung der Technik im Schulrat. In der Folge war dem zunehmenden Spezialistentum durch die Förderung der Allgemeinbildung der ETH-Studierenden entgegenzutreten.

Heute ist aber eine der dringendsten Aufgaben die Überbrückung des Gegensatzes zwischen Technik und Kultur, die Einigung zwischen Mensch und Technik. «Dieser Brückenbau im geistigen Raum, der für so viele ein luftleerer Raum ist», so schreibt W. JEGHER, «kostet mindestens so viel Anstrengung wie die Pflege der technischen Wissenschaften.» Hier ist die Meinung zu überwinden, es handle sich dabei um Sentimentalitäten, denen mit sauberem Denken und konsequentem Handeln nicht beizukommen sei. Dieses Vorurteil kann, nach Auffassung von W. JEGHER, gerade im Kreise der GEP aus dem Wege geräumt werden.

*Wahlen.* Der Bundesrat hat folgende Wahlen getroffen: Dr. H. HOPFF, zurzeit Professor an der Universität Mainz und Vorstand des Zwischenprodukte- und Kunststofflaboratoriums der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein, als ordentlicher Professor für organisch-technische Technologie an der ETH; Dr. O. JAAG, a.o. Professor für spezielle Botanik, besonders Kryptogamenkunde und Hydrobiologie an der ETH, zum Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der ETH; als a.o. Professor für spezielle physikalische Chemie an der ETH Dr. H. GÜNTHARD.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
## Communications de l'Association Suisse des Chimistes
## Comunicazioni dell'Associazione Svizzera dei Chimici

### Eiweißchemie

Samstag, den 22. November 1952

Vorträge im Chemischen Institut der Universität Bern

Vormittags ab 9.15 Uhr:

1. R. SIGNER, Bern: Einführung (Der heutige Stand der chemischen Erforschung der Proteine)
2. H. NITSCHMANN, Bern: Fraktionierung von Proteingemischen
3. M. BRENNER, Basel: Chemische Methoden zur Strukturanalyse von Polypeptidketten: SANGERS Untersuchungen an Insulinmolekülen
4. E. LÜSCHER, Bern: Probleme der Fermentchemie

Nachmittags ab 15.15 Uhr:

1. Vorführung des Farbentonfilmes «Blut ist Leben», des Blutspendedienstes des Schweizerischen Roten Kreuzes über Gewinnung und Bedeutung von Frischblutkonserven und Trockenplasma mit einer Einführung von Herrn Dr. H. SAGER
2. Besichtigung von Apparaten zur Eiweißforschung in verschiedenen Instituten der Universität Bern

Eine weitere Mitteilung erfolgt in einer späteren Nummer der Chimia.

### Mitgliederstatistik 1951

In Ergänzung und teilweiser Berichtigung des Jahresberichtes 1951 (Chimia *6*, 44 und 46, 1952) geben wir nachfolgend eine Übersicht über die Veränderungen im Mitgliederbestand während des letzten Jahres:

| | | |
|---|---|---|
| *Mitgliederbestand am 31. Dezember 1950 (total)* . . . . | | 908 |
| *Mutationen 1951:* | | |
| Eintritte . . . . . | 96 | |
| Abgänge: | | |
| durch Austritt (zufolge Aufgabe der Berufstätigkeit, Abreise ins Ausland usw.) | 36 | |
| gestorben . . . . . | 5 | |
| gestrichen (wegen Abreise ohne Adreßangabe oder zufolge Ausschluß wegen Nichtbezahlung der Mitgliederbeiträge) . . . | 17 | |
| | 58 | 58 |
| Übertrag . . . . . | 38 | 908 |
| Übertrag . . . . . | 38 | 908 |
| *Reinzuwachs* . . . . . | 38 | 38 |
| *Mitgliederbestand am 31. Dezember 1951 (total)* . . . | | 946 |

Von den 946 Mitgliedern am 31. Dezember 1951 entfallen 2 auf Ehrenmitglieder, 738 auf die ordentlichen Mitglieder, 174 auf die Studentenmitglieder und 32 auf die Firmenmitglieder.

### Neue Mitglieder

Mollet Hans, Dr., General-Wille-Straße 18, Zürich 2
Witschi Jakob, stud. chem., Neuhaus, Hindelbank
Zürcher Peter, stud. chem., Wildermettweg 33, Bern

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

### Sitzung vom 2. Juli 1952

F. WEYGAND (Heidelberg), *Über einige mit $^{14}C$ und $^{82}Br$ durchgeführte organisch-chemische und mikrobiologische Arbeiten*

Der Vortragende berichtet zunächst über die Synthese einiger mit $^{14}C$ markierter Verbindungen: Guanin-8-$^{14}C$ [1], Guanin-2-$^{14}C$, Folsäure-11-$^{14}C$ [2], Folsäure-2-$^{14}C$ [3], Dioxan-$^{14}C$ und Salicylamid-7-$^{14}C$ und geht dabei auf Besonderheiten bei der Synthese markierter Verbindungen ein. Die Synthese der Folsäure-11-$^{14}C$ wurde unternommen, um zu ermitteln, ob bei der Synthese aus p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure, 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin und Acroleindibromid die $CH_2Br$-Gruppe oder die Aldehydgruppe die Methylenbrücke in der Folsäure liefert. Mit Hilfe von $H_3{}^{14}CBr \cdot CHBr \cdot CHO$ ergab sich, daß die $CH_2Br$-Gruppe die Methylengruppe ergibt[2]. – Mit Hilfe des Salicylamids-$^{14}C$ wurde dessen Stoffwechsel beim Kaninchen untersucht. Es liegt im Serum im wesentlichen als freies Amid, als Glucuronid und als Centisinamid-glucuronid vor. – Die einfache Frage, ob ein Lösungsmittel im Reaktionsprodukt erscheint oder nicht, konnte für die Methylierung von Stilböstrol mit Diazomethan in Gegenwart von $H_3{}^{14}C \cdot OH$ [4] und die Extraktion von Lignin aus Holz mit salzsäurehaltigem Dioxan-$^{14}C$ (Dr. W. STUMPF) verneint werden. – An p-Bromphenylosazonen wurde der Austausch mit p-$^{82}$-Bromphenylhydrazin unter bestimmten Reaktionsbedingungen untersucht. Die Zuckerosazone tauschen hierbei den an $C_1$ gebundenen p-Bromphenylhydrazinrest schneller aus als den an $C_2$ gebundenen. Hierdurch erhält man an $C_1$ und $C_2$ verschieden stark radioaktiv markierte p-Bromphenylosazone, mit deren Hilfe z. B. der Verlauf der Osotriazolreaktion (HANN und HUDSON) studiert wurde[5]. Bei den Zuckerphenylosazonen, die mit $^{14}C$ im Benzolring[6] markiert sind, wird analoges Verhalten festgestellt. – Bei der BISCHLERschen Indolsynthese ($C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ + $^{14}C$-$C_6H_5 \cdot NH_2$ + Spur Anilin-Bromhydrat 5 Minuten bei 180° → 2-Phenylindol) trat vollständiger Austausch der Radioaktivität ein. Z. B. hatte beim Molverhältnis 1 Phenacylanilin + 1 $^{14}C$-Anilin das 2-Phenylindol 50 % der Aktivität des zugesetzten Anilins. Analog war das Ergebnis bei anderen Molverhältnissen. – Schließlich berichtet der Referent noch über mikrobiologische Arbeiten mit 5-($^{82}$Br)-Bromuracil[7] und $^{14}C$-markierten Purinen[8].

[1] F. WEYGAND und O. A. GROSSKINSKY, Ber. dtsch. chem. Ges. *84*, 839 (1951).

[2] F. WEYGAND und G. SCHÄFER, Ber. dtsch. chem. Ges. *85*, 307 (1952).

[3] F. WEYGAND, H. J. MANN und H. SIMON, Ber. dtsch. chem. Ges. *85*, 463 (1952).

[4] F. WEYGAND und K. D. KIRCHNER, Angew. Chem. *64*, 203 (1952).

[5] F. WEYGAND, H. GRISEBACH und K. SCHMEISSER, Angew. Chem. *63*, 27 (1951).

[6] $^{14}C$-Benzol ließ Herr Prof. Dr. W. REPPE, BASF, Ludwigshafen am Rhein, aus $^{14}C$-Acetylen nach seinem Verfahren herstellen.

[7] F. WEYGAND, A. WACKER, H. GRISEBACH und H. DELLWEG, Z. Naturf. *6b*, 177 (1951), *7b*, 19, 26 (1952).

[8] F. WEYGAND, A. WACKER und H. DELLWEG, Z. Naturf. *7b*, 156 (1952).

E. HERZOG

### Sitzung vom 25. Juli 1952

K. CLUSIUS und E. SCHUMACHER, *Versuche zur Isolierung der leichten Argonisotope*

Es handelt sich um die Fortsetzung einer größeren Versuchsreihe, über welche die gleichen Autoren bereits vor Jahresfrist in der Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft berichtet haben (Chimia *5*, 105, 1951), damals unter dem Titel «Scheidung polynärer Gasgemische im Trennrohr». Wir wollen nur daran erinnern, daß das Trennrohr ein aufrecht gestelltes Glasrohr ist, etwa in der Gestalt eines LIEBIG-Kühlers. In der Achse dieses Rohres ist ein Heizdraht gespannt; diesem entlang steigt die leichtere Mischkomponente nach oben, während die schwerere an der gekühlten Rohrwand absinkt. Das ergibt zunächst auch bei unerschwinglicher Größe der Apparatur keine quantitative Trennung. Fügt man aber ein drittes Gas hinzu, welches im Gewicht zwischen den beiden zu trennenden Gasen steht, so schiebt es sich in die Mitte zwischen beide und man erhält zwei binäre Gemische Trägergas + leich-

tere Komponente oben und Trägergas + schwere Komponente unten. Wählt man überdies das Trägergas so, daß es leicht absorbiert oder auf eine andere Weise abgeschieden werden kann, so erhält man die zu trennenden Gase in großer Reinheit. Dieses nur zur Erinnerung. Im übrigen wollen wir das bereits in Bern vorgetragene nicht nochmals rezensieren, sondern begnügen uns mit dem inzwischen neu hinzugekommenen.

Durch Anwendung von DCl und HCl als Trägergas wurde das Argonisotop $^{36}A$ in über 99 % Reinheit gewonnen. Die Isotopenanalyse wurde durch Gasdichtemessungen und durch Hyperfeinaufspaltung des Argonspektrums belegt. Vor kurzem ist ferner durch Aufarbeitung von 200 cm³ Argon, die etwa 0,6 % des seltenen Isotops $^{36}A$ enthielten, dieses Isotop auf 89,54 % angereichert worden. Die Isolierung dieser mittleren Komponente des ternären Argongemisches zeigt eindrücklich die Leistungsfähigkeit der Trägergasmethode.

Wie in der Diskussion festgestellt wurde, ist die Trennung der Argonisotope durchaus nicht Selbstzweck. Man kann die Isotope zur Eichung von Massenspektrographen verwenden und überdies ließe sich durch die Isotopenanalyse des in Kalisalzlagern eingeschlossenen Argons das Alter dieser Kalilagerungen auf einige 10000 Jahre genau feststellen, jedenfalls viel genauer, als dieses bis jetzt möglich war.

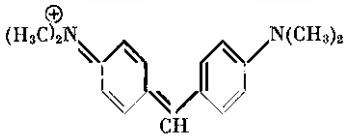
E. Herzog

## Society of Chemical Industry (London)
## Fine Chemicals Group

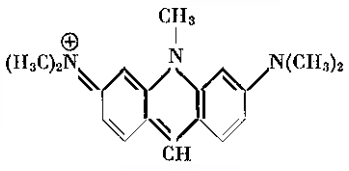
H. Kuhn (Basel), *Prediction of Colour of Organic Dyes from Chemical Formulae*

In dem vor dieser Gruppe am 20. Mai 1952 in Basel gehaltenen Vortrag wurde zusammenfassend über Arbeiten berichtet, in welchen gezeigt wurde, daß Lage und Intensität der Absorptionsbanden von Farbstoffen auf Grund eines eindimensionalen Elektronengasmodells ermittelt werden können[1].

Neben den Fällen, die in den erwähnten Arbeiten bereits untersucht wurden, wird das Beispiel des Farbstoffpaares Michlers Hydrolblau (I) Acridinorange (II)



(I)



(II)

diskutiert. Beim Übergang von (I) nach (II) tritt eine starke Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzeren Wellen auf. Wie in einer gemeinsam mit Wernhard Huber durchgeführten, noch unveröffentlichten Arbeit gezeigt werden konnte, beruht diese Verschiebung darauf, daß bei (II) eine bei (I) nicht vorhandene Verzweigung des Elektronengases auftritt. Die Ladungswolke der $\pi$-Elektronen erstreckt sich nämlich bei (II) über das bei (I) nicht auftretende Brückenstickstoffatom. Unter Zugrundelegung der in den oben angeführten Arbeiten entwickelten Modellvorstellungen (Annahme eines eindimensionalen Elektronengases, das sich entlang der Kette von Atomen erstreckt, die durch kräftig angedeutete Bindungsstriche miteinander verknüpft sind; Berücksichtigung der Störung, welche das Elektronengas im Coulombschen Feld des elektronegativen Brückenstickstoffatoms erfährt) läßt sich die Lage des Absorptionsmaximums von (II) ermitteln. Die beim Übergang von (I) nach (II) zu erwartende Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellen ergibt sich zu 1320 Å; die tatsächlich beobachtete hypsochrome Verschiebung beträgt 1120 Å.

Bei der Verfeinerung der erwähnten Modellvorstellungen zur Ermittlung von Lage und Intensität der Absorptionsbanden von Farbstoffen und bei der Übertragung der Betrachtungsweise auf kompliziertere Fälle treten Schwierigkeiten in der mathematischen Behandlung auf. Diese Schwierigkeiten können zum Teil durch Einführen von mechanischen und akustischen Rechenvorrichtungen überbrückt werden[2].

Eine bei verfeinerter Betrachtung wesentliche, in vorangehenden Arbeiten aber noch ungenügend berücksichtigte Störung des Elektronengases wird durch die individuellen Eigenschaften der einzelnen Atome, über welche sich die $\pi$-Elektronenwolken erstrecken, hervorgerufen. Durch die Eigenschaften dieser Atome (insbesondere durch deren Elektronegativität) wird das Coulombsche Feld bestimmt, in welchem sich die $\pi$-Elektronen befinden und durch den genaueren Verlauf dieses Feldes wird die Lage der Absorptionsbanden beeinflußt. Es zeigt sich nun, daß die Wirkung dieses Coulombschen Feldes ebenfalls mit Hilfe einer Analogierechenvorrichtung berücksichtigt werden kann, die zusammen mit Walter Huber entwickelt wird. Diese Vorrichtung besteht aus einer aus Kapazitäten und Selbstinduktionen aufgebauten Siebkette. Eine solche Siebkette zeigt bei der Einwirkung einer Wechselspannung ein Verhalten, welches in Analogie steht zum Verhalten der $\pi$-Elektronen im Coulombschen Feld des Molekülgerüstes einer farbigen Substanz. Autoreferat

[1] Helv. Chim. Acta *31*, 1441 (1948), *32*, 2247 (1949), *34*, 1308, 2371 (1951); Z. Elektrochem. *53*, 165 (1949); Chimia *4*, 203 (1950).

[2] Helv. Chim. Acta *34*, 1308 (1951), insbesondere S. 1318 ff.; Z. Elektrochem. *55*, 220 (1951); Chimia *5*, 107 (1951).

## Basler Naturforschende Gesellschaft
## Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 2. Juli 1952

P. Müller, *Die Chemie der Insektizide*

Nach einer kurzen historischen Einleitung über die Notwendigkeit und die Auffindung der klassischen Schädlingsbekämpfungsmittel wird die moderne Entwicklung dieses Zweiges der angewandten Chemie seit der Einführung der modernen Kontaktinsektizide vom Typus des Dichlordiphenyltrichloräthans geschildert. Es werden die von G. Schrader (I.G. Farben) eingeführten Phosphor- und Thiophosphorester, dann die von H. Gysin (J.R. Geigy AG.) synthetisierten Carbaminsäureester, und die neueste Entwicklung der für Warmblütler weniger giftigen Ester der Dithiophosphorsäureester erwähnt (Cyanamid Co.). Die moderne Entwicklung hat auch die Biologie vor neue Probleme gestellt, z. B. die Resistenzausbildung bei Insekten. Dann sind die Probleme von Aufnahme, Verteilung und Abbau, von außen in den Saftstrom von Pflanzen eingeführter Substanzen zu einem wichtigen, teilweise mit Tracersubstanzen angegangenen Gebiet geworden (systemische Insektizide). Alles in allem ist es bei der rapiden Entwicklung dieses Gebietes berechtigt, daß die Schädlingsbekämpfung heute als eigenes Forschungsgebiet bearbeitet wird, und daß ein ständiges Komitee für die regelmäßige Abhaltung von Kongressen bemüht ist, an welchen die neuesten Fortschritte besprochen werden. Autoreferat

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

*Physiologische Chemie.* Ein Lehr- und Handbuch für Ärzte, Biologen und Chemiker. Erster Band: Die Stoffe. 1600 Seiten. Herausgegeben von B. FLASCHENTRÄGER unter Mitwirkung von E. LEHNARTZ. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951. Gebunden DM 198.–. – Das großangelegte Werk ist aus dem Lehrbuch der physiologischen Chemie von OLOF HAMMERSTEIN hervorgegangen, das in elf Auflagen erschienen ist. Der zu bearbeitende Stoff war inzwischen unermeßlich gewachsen, so daß sich eine neue Anordnung aufdrängte. Das Ziel der Neubearbeitung war, dem Arzt, dem Biologen und dem Chemiker, aber auch dem fortgeschrittenen Studierenden ein Buch in die Hand zu geben, das ihm auf physiologisch-chemische Fragen rasch eine wohlbegründete Antwort gibt, die auch durch Zitierung der wichtigsten Originalliteratur belegt sein sollte; ferner sollte das Buch für die eigene Arbeit anregend sein. Das Werk ist in zwei Bände geteilt, von denen der erste, der bereits vorliegt, «Die Stoffe» behandelt, während der zweite Band dem «Stoffwechsel» gewidmet ist. Die einzelnen Kapitel wurden von Forschern bearbeitet, die auf dem betreffenden Gebiet spezialisiert sind. «Die physikalisch-chemischen Grundlagen biologischer Vorgänge» wurden von W. KUHN, Basel, bearbeitet. Am zweiten großen Teil, «Die anorganischen und organischen Bau-, Betriebs- und Schlackenstoffe», arbeiteten zahlreiche Sachverständige. Der erste Band stand im Frühjahr 1945 vor der Fertigstellung, der zweite Band war bis auf drei Beiträge abgeschlossen, als in den letzten Tagen des Zweiten Weltkrieges der gesamte Satz von 2500 Seiten vernichtet wurde. Der erste, vorzüglich ausgestattete Band vermittelt eine Fülle von Wissen; es ist von FLASCHENTRÄGER ein Standardwerk geschaffen worden. H. MOHLER

*Englische und deutsche chemische Fachausdrücke. German-English Chemical Terminology.* Von H. FROMHERZ und A. KING. 2. Auflage. 361 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1952. Gebunden DM 15.60. – Die mit der ersten Auflage gemachten Erfahrungen ließen es als zweckmäßig erscheinen, für das deutsche Sprachgebiet eine besondere Ausgabe zu drucken. Die erste Auflage war schon bei Ausbruch des Zweiten Weltkrieges vergriffen; das Buch hatte sich bald bestens eingeführt, denn es gab nicht nur die Fachausdrücke zweisprachig wieder, sondern sie wurden auch in zweckmäßiger Weise in den Text eingebaut. Die Neuauflage wurde gründlich überarbeitet, insbesondere die Kapitel «Oberflächenchemie» und «Neuere Vorstellungen vom Bau der Materie». Ein Abschnitt über fraktionierte Destillation wurde neu aufgenommen und die Kapitel über Metallurgie, organische Chemie und Katalyse der Entwicklung der Wissenschaft angepaßt. Dadurch wurden im ganzen über 800 neue Ausdrücke verarbeitet, so daß das Buch nunmehr fast 5000 fachtechnische Ausdrücke enthält. Diese Neuauflage entspricht bei dem zunehmenden Eingang englischer Literatur in das deutsche Sprachgebiet einem großen Bedürfnis und ist daher sehr zu begrüßen. H. MOHLER

*Untersuchungen zum Verschleiß im Zylinder von Verbrennungsmotoren.* Von K. A. HOLZER. 294 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1952. Gebunden ca. DM 30.–. – Das vorliegende Werk nennt der Autor «Eine Sammlung von Versuchen zum Zylinderverschleiß und deren Besprechung». Es gebührt ihm das Verdienst, eine große Menge von Versuchsmaterial, teils in wörtlicher Zitierung, einem weitern Kreise zugänglich gemacht zu haben. Eine nähere kritische Durchsicht ergibt jedoch bald, daß dem Autor offenbar wichtige Bezirke der neueren ausländischen Fachliteratur nicht bekannt oder nicht in wünschenswertem Umfang zugänglich waren. So sind die neueren Anschauungen über Reibung, Schmierung und Verschleiß nicht gebührend berücksichtigt, ebenso auch nicht die modernen technischen Hilfsmittel, über die der Forscher heute verfügt. Sogar wichtige deutsche Werke und Arbeiten (z. B. das Buch von R. POPPINGA, *Verschleiß und Schmierung, insbesondere von Kolbenringen und Zylindern*, VDI-Verlag, 1942) scheinen dem Autor nicht bekannt zu sein. Was aber dem vorliegenden Buche noch sein besonderes Gepräge gibt, sind die von uns noch nie in einem solchen Ausmaße angetroffenen Fehler (z. B. mehrere Dutzend [!] von falsch geschriebenen Eigennamen, vielen falschen chemischen Formeln und Bezeichnungen, falsch verstandenen, unvollständigen, unpräzisen Begriffen, falschen Zahlenangaben, unvollständig und uneinheitlich durchgeführten Literaturzitaten usw.). Es ist unverständlich, daß das Werk vor der Drucklegung nicht einem wirklichen Fachmann zur kritischen Durchsicht vorgelegt wurde. Wir geben der Hoffnung Ausdruck, daß derart unsorgfältig verfaßte Werke wie das vorliegende eine Einzelerscheinung bleiben werden. M. BRUNNER

*Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.* 8. Auflage. Herausgegeben vom GMELIN-Institut. Hauptredaktor H. E. PIETSCH. Verlag Chemie, Weinheim. – Es sind zwei neue Lieferungen erschienen (vgl. Besprechungen in Chimia *5*, 161, 1951; *6*, 71, 1952).

*Arsen*, System Nr. 17. IV + XI + 475 Seiten. Geheftet DM 140.–. – Die einzelnen Kapitel behandeln: Geschichtliches; Vorkommen; Verwendung. Das Element Arsen: Bildung und Darstellung; Physikalische Eigenschaften; Elektrochemisches, Chemisches, Physiologisches Verhalten. Die Verbindungen des Arsens mit Edelgasen, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Halogenen, Schwefel, Selen, Tellur, Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor.

*Magnesium*, System Nr. 27, Teil A, 4. Lieferung. 336 Seiten. Geheftet DM 100.–. Beigelegt ist das Inhaltsverzeichnis zum Teil A (IV + XIV Seiten), der mit dieser Lieferung abgeschlossen ist. – Die 4. Lieferung behandelt die Legierungen von Magnesium mit den Metallen vom Zink bis zum Rhenium. Den Abschluß bildet ein Kapitel über die Oberflächenbehandlung von Mg und Mg-Legierungen. – Die Literatur ist bei beiden Lieferungen bis Ende 1949 berücksichtigt. W. BUSER

*Biochemical Preparations*, Band 2. Herausgeber: ERIC G. BALL. VII + 109 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, London 1952. Gebunden $ 3.00. – Wegen Hinschied des ursprünglichen Herausgebers folgt dem ersten Bändchen dieser Sammlung von Vorschriften zur Herstellung biochemischer Präparate (Chimia *3*, 196, 1949) das zweite Bändchen erst heute. In diesem werden behandelt: Cytochrom c, Kürbissamenglobulin, Oxycasein, Natriumsalz des Phosvitins, kristalline Lactatdehydrogenase, Natriumpyruvat, Phosphoryl-Enolpyruvinsäure, L-α-Glycerophosphorsäure, Glucose-6-Phosphat, $C^{14}$ gleichmäßig markierte Saccharose, Fructose-1,6-Diphosphat, Myo- und DL-epi-Inosose-2, Inositolmonophosphat, DL-Glutaminsäuremonohydrat, L-Asparaginsäure, S-Benzyl-L-Cysteinylglycin, α-Methylcarbobenzoxy-L-Glutaminat, N-Carbobenzoxy-γ-L-Glutamyl-S-Benzyl-L-Cysteinglycin, Glutathion, reduziertes Diphosphopyridinnucleotid, Phosphorylcholine, Ölsäure und Methyloleat, sowie Methylricinoleat. Die gepflegte Ausstattung entspricht der des ersten Bändchens. CH. SCHWEIZER

*Recent Progress in Hormone Research VII.* Herausgegeben von GREGORY PINCUS. VII + 527 Seiten. Verlag Academic Press Inc., New York 1952. Gebunden $ 9.50. – In dieser Buchreihe werden jeweils die Verhandlungen der «Laurentian Hormone Conference» veröffentlicht. Der vorliegende Band enthält folgende Arbeiten: Chemistry of Corticotropin (ASTWOOD

et al.), Purification of the Pituitary Adrenocorticotrophic Hormone (DEDMAN et al.), Regulation of ACTH Secretion (LONG), Aspects of Pituitary-Mammary Gland Relationships (FOLLEY), The Relationship of the Nervous System to the Release of Gonadotrophin and the Regulation of the Sex Cycle (MARKEE et al.), Some Physiological and Medical Aspects of the Gonadal Cycle of Domestic Animals (GASSNER), Endocrinology and Related Phenomena of the Human Menstrual Cycle (SMITH), Studies on the Biosynthesis of Adrenal Cortex Hormones (HAINES), Studies of the Antiphlogistic and Antibody Suppressing Functions of the Pituitary Adrenocortical Secretions (DOUGHERTY), A Comparison of the Histological Changes Induces by Experimental Hyperadrenalcorticalism and Inanition (BAKER), Histamine, Hormones and Hypersensitivity» (ROSE), Hormonal Factors Which Regulate the Mobilization of Depot Fat to the Liver (LEVIN et al.), The Etiology of Diabetes Mellitus in Man (MIRSKY), Some Clinical Aspects of Adrenal Cortical and Fluid Metabolism (LLOYD). Der Band wird durch ein Autoren- und ein Sachverzeichnis vervollständigt.

CH. SCHWEIZER

*The Chemistry and Technology of Food and Food Products.* Herausgegeben von M. B. JACOBS. 2. Auflage. Band III. Seiten 1773–2580. Interscience Publishers, Inc., New York und London 1951. Gebunden S 15.–. – Mit dem vorliegenden dritten Band (vgl. Chimia 5, 263 und 287, 1951) ist das Werk abgeschlossen. Es gliedert sich in sechs Hauptabschnitte: I. Fundamentals, II. Unit Operations and Processes, III. Sanitary and Quality Control, IV. Foods, V. Preservation und VI. Production. Der letzte Band umfaßt die beiden Abschnitte V und VI. Es liegt nun damit eine umfassende und wertvolle Darstellung des gesamten Gebietes der Lebensmittel vor.

*Warenkunde des Lebensmittelhandels.* Von F. KAHNS und H. LEIPER. 15. Auflage. Band I: Nahrungsmittel, 374 Seiten; Band II: Genußmittel, Würzmittel, Wichtige Haushaltswaren, 258 Seiten. Verlagsgesellschaft Rudolf Müller, Köln-Braunsfeld 1952.

*Die Radio-Isotope.* Eine einführende Darstellung ihrer biologischen und medizinischen Anwendung. Von J. HILLER und A. JAKOB. 256 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München und Berlin 1952. Gebunden DM 32.–. – Zuerst werden die physikalischen Grundbegriffe und Voraussetzungen in einer für Naturforscher und Arzt verständlichen Weise erläutert. Dann folgt die Beschreibung der Gewinnung der Radio-Isotope sowie ihrer Strahlenwirkung auf den Organismus. Anschließend werden Stoffwechselprobleme behandelt, die mit Hilfe der Signierung mit Radio-Isotopen gelöst werden können. Es folgt eine Zusammenstellung der praktisch wichtigen radioaktiven Stoffe. Die Darstellung in diesem mit 64 Abbildungen ausgestatteten Buch ist sehr klar. Das Literaturverzeichnis enthält rund 1000 Hinweise.

*Chemische Bestimmungsmethoden im klinischen Laboratorium und ihre Auswertung in der Praxis.* Von K. HINSBERG und R. MERTEN. 291 Seiten. Urban & Schwarzenberg, München und Berlin 1952. Gebunden DM 18.60. – Das Buch stellt die Fortsetzung des früher in zwei Bänden unter dem Titel «Medizinisch-chemische Bestimmungsmethoden» erschienenen Werkes dar. Es ist zwar in erster Linie für den Arzt und seine Assistentin bestimmt, doch enthält es auch eine Reihe für den Chemiker wertvoller Analysenvorschriften, besonders auf dem Gebiet der Kohlehydrate, Eiweiße und Fette. Das Buch ist gut ausgestattet und mit 42 instruktiven Abbildungen versehen.

*Technisch-chemische Analyse.* Von L. MEDICUS. 5. Auflage. Bearbeitet von H. REUTHER. 223 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1951. Broschiert Fr. 9.25. – In der vorliegenden Auflage wurde die bewährte Einteilung beibehalten, doch wurden in größerem Umfang als bisher die DIN-Vorschriften berücksichtigt.

*Praktikum der gewerblichen Chemie.* Eine Einführung in die Chemie des Wirtschaftslebens. Von M. HESSENLAND. Dritte, neubearbeitete Auflage von F. TEGEDER. 345 Seiten. Carl-Hanser-Verlag, München 1952. Kartoniert DM 22.–, gebunden DM 26.–. – Nach dem Wunsche des verstorbenen Professors HESSENLAND soll sein Praktikum zur Orientierung über das weite Gebiet der Chemie dienen. Es soll zeigen, wie die Chemie auf das tägliche Leben und auf die verschiedensten Berufe übergreift. Das Werk wendet sich demnach an Studierende der Hochschulen und Techniken, an Lehrer, an Wirtschaftler und Gewerbetreibende. In der Neuauflage wurden im wesentlichen neu aufgenommen oder neu bearbeitet: Die Flamme, Energiewirtschaft in der chemischen Industrie, Edelgase, Farbenphotographie, synthetisches Benzin, Acetylen, Kalkstickstoff, Nachteile der Seife, seifenfreie Waschmittel, Industriereinigungsmittel, vollsynthetische Fasern, synthetischer Kautschuk, Kunststoffe, die chemische Untersuchung von Kunst- und Lackrohstoffen, Schädlingsbekämpfungsmittel, Kosmetika, Klebstoffe usw. Schließlich wurde auch noch ein Abschnitt «Erste Hilfe bei Unfällen im Laboratorium» eingefügt.

*Farben-, Lack- und Kunststoff-Lexikon.* Nachschlagewerk über Begriffe, Verfahren, Rohstoffe, Prüfmethoden, Zwischenprodukte und Fertigerzeugnisse. Von H. KITTEL. 858 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1952. Gebunden DM 48.–. – Dieses Buch gibt in alphabetischer Folge Auskunft über alle Fragen auf dem Gebiet der Farben, Lacke und Kunststoffe. Die einzelnen Stichworte sind so behandelt, daß einfachere Begriffe, die von fachlich weniger vorgebildeten Lesern nachgeschlagen werden, eine einfache Fassung erhielten, wogegen solche Begriffe, die für weiter Vorgebildete von Interesse sind, eine gründlichere Darstellung fanden. Zahlreiche Firmen des In- und Auslands stellten ihre Erfahrungen zur Verfügung. Viele Fragen, die in der täglichen Praxis auftreten, finden in diesem sehr klar und übersichtlich gegliederten Werk eine befriedigende Antwort.

*The Alkaloids.* Chemistry and Physiology. Von R. H. F. MANSKE und H. L. HOLMES. Band II. 587 Seiten. Academic Press, Inc., New York 1952. Gebunden S 14.50.

*Über Nutzen und Schaden des Uferbewuchses an fließenden Gewässern.* Von G. WANDEL. 41 Seiten. Sammlung «Arbeiten des Landesamtes für Gewässerkunde im Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf». Hektographiert.

*Comptes Rendus de la Seizième Conférence.* Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée. 159 pages. Maison de la Chimie, Paris 7e. – Contient les rapports de la conférence tenue à New-York et à Washington du 8 au 15 septembre 1951.

*Current List of Medical Literature*, Vol. 21, Nr. 3. Verlag Army Medical Library, Washington 25, USA. 1952. – Enthält Quellenangaben ohne Besprechungen.

*Le soufre.* Les ressources s'épuisent alors que les besoins s'accroissent ... pourrait-on améliorer la situation européenne? Etude du Secrétariat du Comité des Produits Chimiques. 66 pages. Publié par l'Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1952.

*L'Appareillage chimique aux Etats-Unis.* Mission d'Assistance Technique N° 23. Rapport d'un groupe d'experts européens. 236 pages. Publié par l'Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1952.

*Principles of Geochemistry.* Von B. MASON. 276 Seiten. John Wiley & Sons, New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1952. Gebunden S 5.00. – Das Buch ist entstanden auf Grund von Vorlesungen, die für Studierende der Geologie und Chemie sowie anderer Naturwissenschaften bestimmt waren. Es stützt sich weitgehend auf physikalisch-chemische Gesetze.

*Über den Umgang mit Zahlen.* Einführung in die Statistik. Von A. Schwarz. Zweite, unveränderte Auflage. 228 Seiten. R. Oldenbourg, München 1952. Kartoniert DM 14.–. – Aus dem Inhalt: Die statistische Methode: Das Wesen der Zahlen, Das Werden der Zahlen, Das Werten der Zahlen, Das Gliedern der Zahlen. Die statistische Technik: Das Sammeln der Zahlen, Das Aufbereiten der Zahlen, Das Messen der Zahlen, Das Veranschaulichen der Zahlen. Das Buch ist kein Rechenrezept, sondern es will seine Leser mit dem Geist der Statistik und ihren theoretischen Grundlagen vertraut machen.

## Extraits Referate Relazioni

(Dr. Ch. Schweizer zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

### Metallurgie / Métallurgie

669.0... *Metallgewinnung durch chemische Reduktion.* Chem. Eng. News *30*, 2104–5 (1952). – Wirtschaftlicher als die bisherigen Schmelzprozesse sollen sich für Nickel, Kobalt, Kupfer und Mangan bei hoher Temperatur und hohem Druck arbeitende chemische Reduktionsverfahren sowohl für Erze als auch für Altmetalle erwiesen haben. Die in üblicher Weise durch Flotation angereicherten Erze werden mit Schwefelsäure unter Druck ausgelaugt, um den Schwefel zu Sulfat zu oxydieren und die Valenz des Metalles zu fixieren. Der Rückstand mit den unlöslichen Arsenverbindungen wird abfiltriert und aus dem Filtrat die Kupfersalze durch Kationenaustausch oder Cementation gewonnen. Die Lösung wird ammoniakalisch gemacht und mit Wasserstoff unter Druck reduziert. Durch Verändern der Temperatur und des Druckes ist es möglich, die Metalle nacheinander nach der Spannungsreihe zu erhalten. Theoretisch ließe sich diese chemische Reduktion auf alle Metalle anwenden, praktisch dürfte sie aber für alle Metalle, die in der Spannungsreihe über dem Zink stehen, nicht anwendbar sein. Die reduzierten Metalle fallen als feine Pulver aus, die in der Pulvermetallurgie verwendet oder aber auch zu Barren gegossen werden können. Das Verfahren kann kontinuierlich gestaltet werden. C. S.

669.71... *Galvanische Überzüge auf Aluminium.* A. W. Wallbank, Metal Ind. *80*, 442–4 (1952). – Der Artikel ist ein Auszug aus einem Vortrag vor dem Institute of Metal Finishing, in dem Probleme der Elektroplattierung des Al behandelt wurden. Beim Vogt-Prozeß wird nach Säureätzung und elektrolytischer Reinigung zuerst ein dünner Zn-Film aufgebracht, dann ein Messingfilm (Cu-acetat-Zn-chlorid-Bad) und zum Schluß die Ni-Plattierung, eventuell noch eine Cr-Plattierung. In der Diskussion kommt zum Ausdruck, daß das Verfahren noch nicht fertig entwickelt ist, besonders was die Kontrolle anlangt. Harte Cr-Plattierungen sollen gegenüber harten Anodisierschichten den Vorteil haben, daß sie nicht mit der Zeit ihre Härte verlieren wie diese. Es wird weiter noch eine Methode angegeben zur Messung der Adhäsion von Plattierschichten *(nodule method)*. H. Keller

### Allgemeine organische Industrien / Industries organiques générales

661.71... *Mononitrierung von o-Xylol.* K. A. Kobe und Ph. W. Pritchett, Ind. Eng. Chem. *44*, 1398–401 (1952). – Die Bildung von Xylolen beim «Hydroforming»-Verfahren hat für reine Nitroxylole vermehrtes Interesse gebracht, welche während des Zweiten Weltkrieges in beträchtlichen Mengen zu Xylidinen reduziert wurden, um die Cetanzahl von Fliegerbenzin zu erhöhen. Unter geeigneten Bedingungen können 90 % Mononitro-o-Xylole erhalten werden. Mit stärker verdünnten Säuren kann man die gleiche Ausbeute durch Erhöhen der Temperatur erzielen. C. S.

661.73... *Gluconsäure und ihre technische Verwendung.* P. Wengraf, Textil-Rdsch. 7, 319–23 (1952). – Bei der Oxydation der Glucose zu Gluconsäure $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$ scheinen in letzter Zeit die chemischen Verfahren (Bromwasser u. a.) langsam durch mikrobiologische Oxydationsprozesse verdrängt zu werden. Außer auf medizinischem Gebiet (Calciumgluconat für Calciumtherapie, Ferrogluconat für Eisentherapie) wird die Gluconsäure und ihr beim Eindampfen entstehendes Lacton auch auf anderen Gebieten eingesetzt. Für die Textilveredlung im allgemeinen sind die spezifischen Eigenschaften der Gluconsäure als Komplexbildner und als schwache, faserschonende Säurekomponente interessant. Weitere Möglichkeiten bieten die leichte Anwendung der wasserlöslichen Schwermetallsalze zur Herstellung wasserabweisender und unentflammbarer Textilien. Obwohl Gluconsäure an sich nicht den Charakter eines Emulgiermittels besitzt, so scheinen doch Derivate dieser Verbindung die Beständigkeit von Emulsionen zu erhöhen. Auch in der Gerberei, deren Vorgänge viel Ähnlichkeit mit der Textilveredlung haben, scheinen Schwermetallsalze der Gluconsäure Verwendung zu finden. Speziell in der Eisengerbung scheint Gluconsäure (und Körper derselben Gruppe) Bedeutung zu haben. Auch Titangluconat und Aluminiumgluconat werden auf diesem Gebiet erwähnt. C. S.

662.73/.74... *Zyklische Produkte aus Kohle.* Chem. Eng. News *30*, 1954 (1952). – Die moderne Kohlenchemie betrachtet bekanntlich den Kohlenstoff in der Kohle als ein aus vielen Sechserringen bestehendes Netzpolymerisat. Während bei den bisherigen Kohlehydrierungen zuerst ein schweres aromatisches Öl und erst aus diesem durch weitere Hydrierung Benzin hergestellt wurde, hat man jetzt vorgeschlagen, bei der Stufe der wertvolleren zyklischen Produkte stehen zu bleiben. Dabei wird aller außer den etwa 10 % in freier Form in der Kohle vorkommende Kohlenstoff verflüssigt. Auf diese Weise erhält man sowohl die gewöhnlichen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol, als auch polyzyklische Produkte, welche einen höheren Marktpreis besitzen oder möglicherweise erzielen könnten als Benzin. C. S.

662.74... *Elementarvorgänge der Verbrennung und Vergasung der Kohle.* H. Behrens, Chem.-Ing.-Techn. *24*, 349–52 (1952). – Während man früher bei der Verbrennung der Kohle als Elementarvorgänge die beiden Stufen

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

vermutete, scheinen heute die folgenden drei Stufen wahrscheinlich zu sein:

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$
$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$
$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

Durch Zusatz von wasserentziehenden Mitteln ($PCl_3$, $POCl_3$, $SO_3$) gelang es, die zweite Stufe fast völlig zu unterdrücken, so daß sich allein Kohlenoxyd als Verbrennungsprodukt bildet[1]. Die Bildung von Kohlenoxyd kann auch durch Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit von etwa 10 % bis auf 90 % erhöht werden[2]. Bei der Energieausnutzung der Kohle in Feue-

[1] Arthur et al., Ind. Eng. Chem. *43*, 525–8 (1951).

[2] Tzukhanova, J. Techn. Physics (russ.) *9*, 295 (139); nach Chem.-Ing.-Techn. *24*, 249 (1952).

rungen strebt man natürlich eine möglichst vollständige Verbrennung an und sucht deshalb die erwähnte dritte Stufe eben alls zu unterdrücken. Technisch hat dies zur Konstruktion einer besonderen Feuerung in Gestalt des «*down-jet*»-Brenners[1] geführt, bei dem der Gasstrom nur eine relativ dünne Kohleschicht zu passieren hat, um die Reduktion des entstandenen Kohlendioxyds durch nachfolgende Kohlenschichten zu vermeiden. Es wäre auch denkbar, daß unterhalb einer bestimmten Temperatur eine vollständige Kohleverbrennung zu erreichen ist, ohne daß sich eine nachträgliche, wärmebindende Reduktion des Kohlendioxyds durch weitere Kohlenschichten vollzieht. C.S.

662.73/.74... *Organische Säuren aus Kohle.* C.H. Ruof, Chem. Eng. News *30*, 2078 (1952). – Durch direkte Oxydation von Kohle mit reinem Sauerstoff in einem wässerigen alkalischen Medium kann man ein Gemisch von Polycarboxylsäuren erhalten. Dabei werden etwa 50 % des in der Kohle vorhandenen Kohlenstoffs in wasserlösliche organische Säuren übergeführt, während der Rest als Kohlendioxyd verlorengeht oder unverändert bleibt. Das Reaktionsgemisch wird mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit Methyläthylketon extrahiert. Das Lösungsmittel wird hierauf abdestilliert und die Säuren in einer Vakuumtrockentrommel getrocknet. Den größten Absatz dürften diese Säuren als Ester finden, in welcher Form sie das etwa doppelt so teure Phtalsäureanhydrid als Weichmachungsmittel ersetzen könnten. C.S.

662.73/.74... *Chemikalien aus Kohlenasche.* A.J.W. Headlee, Chem. Eng. News *30*, 2079 (1952). – Selbst die Kohlenasche liefert Chemikalien. Wirtschaftlich aussichtsvoll scheint die Gewinnung von Germanium und Lithium zu sein. Auch Rubidium ist in Konzentrationen in der Kohlenasche vorhanden, welches seine Gewinnung lohnen würde, wenn dafür ein Absatz gefunden würde. Weniger naheliegende Verwendungen der Kohlenaschenmetalle könnten verschiedene Schwermetalle als Katalysatoren finden. C.S.

665.54... *Extraktion von Mercaptanen aus Leichtölbrennstoffen.* R.L. Yahnke et al., Ind. Eng. Chem. *44*, 1486–9 (1952). – Die stark stinkenden Mercaptane können aus Leichtölbrennstoffen durch Extraktion mit einer Mischung von wässerigem Kaliumhydroxyd, Methylalkohol und Kaliumkresylaten entfernt werden. Wichtig ist dies namentlich, wenn dieser Brennstoff dem Hausgebrauch dienen soll. C.S.

662.76... *Synthesegasgewinnung unter Druck.* Chem. Eng. News *30*, 2392 (1952). – Die Gewinnung von Synthesegas aus Kohlenstaub mit Sauerstoff und Dampf kann durch erhöhten Druck wesentlich gesteigert werden. C.S.

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

667.13... *Neue Behandlungsverfahren für Baumwolle.* M. Harris und A.M. Schwartz, Chem. Eng. News *30*, 16 (1952). – Das Mercerisieren (Behandeln von Baumwollgeweben mit konzentrierten Ätzalkalien) kann verstärkt und mit geringeren Kosten erzielt werden, wenn man eine Vorbehandlung mit einem chlorierten Lösungsmittel vornimmt. Durch kontrollierte Einwirkung von Formaldehyd auf Baumwolle soll die Widerstandsfähigkeit gegen Mikroorganismen und die Lichtfestigkeit der Färbungen erhöht, die Schwellbarkeit herabgesetzt werden. Blockieren der Aldehydengruppen mit Methylalkohol ergibt Cellulosen von niedrigem Viskositätsgrad, welche gegen weitere Einwirkung von Alkalien außergewöhnlich widerstandsfähig sind. Durch Einführen von Acetyl-, Carboxymethyl und Aminoäthylgruppen wird die Oberfläche der Baumwollfasern unter Bildung einer Reihe wertvoller spezifischer Eigenschaften chemisch modifiziert. C.S.

667.16... *Feuerfeste Ausrüstung von Textilien.* M. Harris und A.M. Schwartz, Chem. Eng. News *30*, 17 (1952). – In letzter Zeit wurden als feuerfeste Ausrüstungsmittel Phosphat-Cyanamid-Gemische, metallische Oxyde und chlorierte Thermoplasten vorgeschlagen. Auf Nylon scheint der das Brennen verzögernde Thioharnstoff-Formaldehyd eine waschechte Appretur zu ergeben, die den Griff und die Festigkeit nur wenig verändert. C.S.

667.16... *Jodierte Wolle.* M.H. Harris und A.M. Schwartz, Chem. Eng. News *30*, 17 (1952). – Jodierte Wolle soll mottenecht sein und sich als medizinisches Verbandsmaterial eignen. C.S.

667.3... *Neue Methoden der Fixierung von Pigmentdrucken.* M. Harris und A.M. Schwartz, Chem. Eng. News *30*, 17 (1952). – Neue Methoden der Fixierung von Pigmentdrucken beruhen auf dem Behandeln in einer bei 70° schmelzenden Metallegierung (Standfast-Methode) oder in heißem Öl. C.S.

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

615.32... *Über ein pflanzliches Antibiotikum.* A. Grumbach u.a., Experientia *8*, 224–5 (1952). – Ein pflanzliches Antibiotikum, das Fulvoplumierin $C_{14}H_{42}O_4$, welches *in vitro* das Wachstum verschiedener Stämme von *Mycobacterium tuberculosis* hindert, wurde aus der zu den Apocyanaceae (Hundgiftgewächsen) gehörenden *Plumiera acutifolia* gewonnen. C.S.

615.36... *Zur Pharmakologie des ACTH-Präparates «Cibacthen».* W. Schuler, Schweiz. med. Wschr. *82*, 638–42 (1952). – Ein hochwertiges adrenocorticotropes Hormon in weitgehend gereinigter Form ist das «Cibacthen», das sich im pharmakologischen Versuch als frei von vasopressorisch, uterotonisch und pyrogen wirkenden Begleitstoffen erwies. C.S.

615.36... *Etude des effets biochimiques et cliniques d'une nouvelle préparation d'hormone adrénocorticotropique.* E. Muss, R. Borth et R.S. Mach, Schweiz. med. Wschr. *82*, 642–8 (1952). – Le «Cibacthen» (voir l'analyse précédente) est également actif chez l'homme. Il provoque une stimulation indiscutable du cortex. L'action anti-inflammatoire et anti-allergique est conservée. Des insuffisances fonctionnelles de l'hypophyse primaires ou secondaires semblent être une des meilleures indications de l'hormon adrénocorticotropique. Injectée par voie intra-musculaire ou intra-veineuse, cette préparation a été très bien tolérée par tous les malades traités qui ont présenté aucune réaction locale ou générale. C.S.

## Kautschuk und Kunststoffe
## Caoutchouc et autres matières plastiques

678.77... *Mit Öl verdünnter synthetischer Kautschuk.* J.T. Cox, Chem. Eng. News *30*, 20 (1952). – R.W. Thomas und P.M. Arnold, *ibid.* *30*, 22 (1952). – Mit Mineralöl verdünnter GR-S-Kautschuk wurde erstmals im Jahre 1951 in größeren Mengen hergestellt, indem man dem Latex vor der Koagulation eine Dispersion von Petroleumöl zusetzte. Auf diese Weise erzielt man eine Streckung des Kautschukmaterials und erhält ein technisch verarbeitbares Produkt zu einem bisher nicht erreichten niedrigen Preis. C.S.

678.77... *Synthetischer Kautschuk aus chlorsulfoniertem Polyäthylen.* R.E. Brooks u.a., Chem. Eng. News *30*, 1966 (1952). – Ein neues kautschukartiges Produkt ist das chlorsulfonierte

Polyäthylen («Hypalon»). Es wird durch Behandeln von Polyäthylen mit Chlor und Schwefeldioxyd erhalten. Es besitzt eine hohe Zugfestigkeit, die nicht, wie bei anderen synthetischen Elastomeren, von Füllsubstanzen, wie Ruß oder Silikagel, abhängig ist. Seine weiße Farbe wird also nicht durch Zusätze verändert, so daß es beispielsweise für weiße Seitenwände von Automobilreifen verwendet werden kann. Das chlorsulfonierte Polyäthylen ist widerstandsfähig gegen Biegen und Abreibung, auch zeichnet es sich durch vollkommene Ozonbeständigkeit aus. Die Vulkanisation erfolgt mit Metalloxyden unter Bildung von Metallsulfonatbrücken oder mit Diaminen. C.S.

679.57... *Styrol-Monoalkylmaleat-Mischpolymerisate.* R. G. HEILIGMANN und E. E. MCSWEENEY, Ind. Eng. Chem. *44*, 113–6 (1952). – Styrol-Monoalkylmaleat-Mischpolymerisate stellen ein Klebemittel dar, welches in Wasser dispergierbar ist und dennoch nachträglich durch relativ mildes Trocknen wasserunlöslich wird. Solche Kunstharze finden auch zum Wasserfestmachen von Geweben Verwendung. Sie werden in ammoniakalischer Lösung angewandt und können im Bedarfsfall durch Alkali wieder entfernt werden. C.S.

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

637.1... *Chemikalien aus Milch.* M. L. KASTENS und F. A. BALDAUSKI, Ind. Eng. Chem. *44*, 1257–68 (1952). – Die vom Rahm größtenteils befreite Milch dient in den USA mehr und mehr als Ausgangsstoff für chemische Produkte. Aus ihr werden im wesentlichen in kontinuierlicher Weise Casein, Molkenproteine und Milchzucker gewonnen. Geringe Änderungen der Behandlungsbedingungen ergeben wichtige Änderungen in der Natur der erhaltenen Produkte.

Casein wird in drei Qualitäten erhalten oder weiterbehandelt, um daraus Caseinate oder entvitaminisiertes Casein zu erhalten. Caseine werden heute größtenteils zum Leimen von Papier und in geringerem Maße zur Stabilisierung von Kautschuklatexemulsionen verwendet. Sie finden auch Absatz auf pharmazeutischem Gebiet und als Bestandteil von Spezialdiäten für Tiere. Für die menschliche Ernährung finden sie zunehmende Verwendung in Backprodukten. Gegenwärtig werden modifizierte Caseine entwickelt, welche die Verwendung von Milchproteinen als Klebemittel wiederherstellen sollen. Natriumcaseinat wird in zahlreichen Nährpräparaten verwendet, in welchen ein eßbares Emulgierungs- und Stabilisierungsmittel benötigt wird. Es wird auch pharmazeutischen Präparaten und Kindernährmitteln zugesetzt. Natriumcaseinat hat auch Bedeutung als Stärkungsmittel, da es eine hohe Konzentration von verwertbarem Eiweiß aufweist. Calciumcaseinat eignet sich außerdem noch für die Calciumtherapie.

Milchproteine haben sich als zusätzliche Eiweißquellen bei der Zubereitung von Kindernährmitteln und anderen Nährmittelprodukten, sowie für pharmazeutische Zwecke bewährt. Ein Teil der Milchproteine wird hydrolysiert, um teilweise vorverdaute Nahrungsmittel zu erhalten. Durch Verändern der Reaktionsbedingungen kann eine große Anzahl von Proteinhydrolysaten erhalten werden, die sich dem jeweiligen Verwendungszweck anpassen. Diese Produkte haben bereits ihre pharmazeutische Verwendung in Fällen gefunden, in denen ein biologisch hochwertiges, enzymatisches Hydrolysat benötigt wird. Sie werden auch Gärungsflüssigkeiten und Nährböden für Mikroorganismen zugesetzt. Zum Würzen von Lebensmitteln eignen sich die mit Säuren erhaltenen Hydrolysate besser als die auf enzymatischem Wege gewonnenen. Durch teilweise Hydrolyse wird auch peptonisierte Pulvermilch erhalten. Neuerdings wird die saure Hydrolyse unter Druck vorgenommen.

Die aus Milch gewonnene Lactose ist wichtig für die Herstellung medizinischer Pillen und als Kohlehydratquelle in Nährmitteln. Sie wird auch als Nährstoff bei der Penicillingärung zugesetzt. Gegenwärtig studiert man die Gewinnung von Lactosederivaten, wie Galactose, Lactobionsäure und «Lactositol». Die Verwendung von Galactose ist auf ernährungstechnischem und auf pharmazeutischem Gebiet angezeigt, sowie auch als Bestandteil von Zahnreinigungsmitteln. Die Gewinnung von Lactobionsäure befindet sich noch im Versuchsstadium. Diese Säure hat verschiedene interessante Eigenschaften. Ihre wahrscheinlichste Verwendung wird die als Trennungs- oder Emulgierungsmittel in Nahrungs- und Heilmitteln sowie auf dem Gebiet der chemischen Industrie im allgemeinen sein. Die Lactobionsäure wird auch zum Löslichmachen von pharmazeutischen Präparaten vorgeschlagen. Die Tatsache, daß Calciumlactobionat stabile Lösungen bis zu 70 Gewichtsprozent ergibt, dürfte ihre Anwendung als hochkonzentriertes Präparat von organisch gebundenem Calcium auf veterinärmedizinischem und medizinischem Gebiet empfehlen. C.S.

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten Juni und Juli 1952 folgende Exporte zu verzeichnen:

| Warengruppe | Juni 1952 | Juli 1952 |
|---|---|---|
| | Exportwerte in 1000 Franken | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 22815 | 23273 |
| b) Chemikalien* | 6128 | 7564 |
| c) Farbwaren | 16351 | 12599 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 1401 | 1323 |
| Total | 46695 | 44759 |
| Zum Vergleich 1951 | 68323 | 61796 |

* ohne Zollpositionen 1084–7

Die Gegenüberstellung der Exporte im ersten Semester 1951 und im gleichen Zeitraum des laufenden Jahres ergibt folgendes Bild:

| Warengruppe | 1. Semester 1951 | 1. Semester 1952 |
|---|---|---|
| | Exportwerte in 1000 Franken | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 170820 | 166604 |
| b) Chemikalien* | 70093 | 50132 |
| c) Farbwaren | 157333 | 94169 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 10874 | 9507 |
| Total | 409030 | 320412 |

* ohne Zollpositionen 1084–7

Im letzten Bericht war der Befürchtung Ausdruck gegeben worden, daß *Frankreich* nicht so bald auf seine Einfuhrrestriktionen werde verzichten können. Diese Besorgnis hat sich leider als begründet erwiesen. Da sich die französischen Deviseneinnahmen in den letzten Monaten nochmals verminderten, erklärte sich Frankreich außerstande, seine Einfuhren aus der Schweiz wieder zu normalisieren und einer langfristigen Regelung zuzustimmen. So konnte denn in den Verhandlungen, die im Juni in Bern und im Juli in Paris stattfanden, wiederum nur eine Übergangslösung vereinbart werden, die für die Monate Juli bis September 1952 gilt. Auf dem kontingentierten Sektor werden für diese Zeitspanne – von wenigen Ausnahmen abgesehen – nur 50 % der handelsvertraglichen Quartalsquoten zur Ausnützung freigegeben. Für die seit Februar 1952 entliberalisierten Produkte wurden im Rahmen eines etwas komplizierten und schwer überblickbaren Lizenzierungssystems von der französischen Regierung, im Einverständnis mit den maßgebenden Stellen der OECE, für das dritte Quartal 1952 wiederum Globalkontingente festgesetzt, die allen Mitgliedstaaten der EPU zur Ausnützung offenstehen. Diese Kontingente erreichen ungefähr die gleiche Höhe wie diejenigen des zweiten Quartals. Da der exliberalisierte Sektor nicht Gegenstand bilateraler Abmachungen sein kann, mußte sich hier die schweizerische Delegation in den erwähnten Verhandlungen vor allem darauf beschränken, von den französischen Stellen eine Beschleunigung in der Erteilung von Einfuhrlizenzen zu verlangen. Die gewünschten Zusicherungen wurden französischerseits gegeben, so daß zu hoffen ist, daß sich die unangenehmen Erfahrungen des zweiten Quartals – während zweier Monate wurden damals praktisch keine Einfuhrbewilligungen erteilt – nicht wiederholen werden.

Mit *Großbritannien* wurden die Besprechungen über den gegenseitigen Warenverkehr Ende Juli in Bern wieder aufgenommen und mit der Unterzeichnung einer Vereinbarung über den Warenaustausch bis Ende des Jahres 1952 abgeschlossen. Die immer noch ungünstige Entwicklung der britischen Zahlungsbilanz im Rahmen der EPU verunmöglicht es Großbritannien nach wie vor, seinen Liberalisierungsverpflichtungen in vollem Umfange nachzukommen. Im Sektor der exliberalisierten Waren, zu denen auch zahlreiche chemische Erzeugnisse gehören, bleiben deshalb die für alle OECE-Länder geltenden Globalkontingente weiterhin in Kraft. Diese Kontingente sind teilweise so bescheiden, daß verschiedene chemische Erzeugnisse nur im Umfange von 30–40 % der Exporte des Jahres 1951 nach Großbritannien ausgeführt werden können. Bei den Verhandlungen in Bern war vergeblich versucht worden, auf bilateralem Wege eine Verbesserung der Verhältnisse zu erzielen. Dagegen konnte erreicht werden, daß Großbritannien auf dem kontingentierten Sektor die im Februar 1951 vereinbarten Quoten bis Ende 1952 *pro rata temporis* voll zur Verfügung stellt. Es sei hier wiederholt, daß Großbritannien, im Gegensatz zu Frankreich, die Liberalisierung nie vollständig aufgehoben hat. Dies kommt auch einzelnen chemischen Erzeugnissen zugute, bei denen eine nicht unwesentliche Ausweitung des Exportes festzustellen ist.

Das Abkommen über den Waren- und Zahlungsverkehr mit *Schweden* vom Juni 1951 konnte für die Zeit vom 1. Juni 1952 bis 31. Mai 1953 verlängert werden, und zwar erfreulicherweise mit einer gewissen Erweiterung einzelner Kontingente. So wurde insbesondere die Quote für «diverse chemische Erzeugnisse» um 50 %, d. h. auf SKr. 600 000.–, erhöht. Weitere chemische Exportprodukte, wie Anilinfarben und pharmazeutische Erzeugnisse, stehen nach wie vor auf der schwedischen Freiliste.

Die im Juli mit *Polen* aufgenommenen Verhandlungen mußten vertagt werden, weil sich auf dem Gebiete der Nationalisierungsentschädigungen eine Einigung nicht erzielen ließ. Um aber im Warenverkehr keine Unterbrechung eintreten zu lassen, wurden die am 30. Juni abgelaufenen Warenlisten für vier Monate erneut in Kraft gesetzt.

Ende Juli wurde mit *Rumänien* eine neue Vereinbarung getroffen. Die Kontingentsabkommen mit diesem Land konnten im Jahre 1951 nicht richtig funktionieren, weil aus preislichen Gründen die rumänischen Lieferungen nach der Schweiz nur einen sehr bescheidenen Umfang erreichten. Die Clearingalimentierung war somit äußerst unbefriedigend. Der größte Teil der schweizerischen Exporte in der Höhe von 29 Millionen Franken mußte deshalb von Rumänien in freien Devisen bezahlt werden. Da solche Devisen aber nur für Produkte zugeteilt wurden, an deren Bezug Rumänien ganz besonders interessiert war – vor allem Maschinen –, erhielt die schweizerische Ausfuhr eine sehr einseitige Zusammensetzung. Die Kontingentslisten hatten nur noch theoretische Bedeutung. Die rumänische Verhandlungsdelegation hat nun erklärt, daß durch interne Maßnahmen die Exportprodukte ihres Landes verbilligt würden. Sollte dies tatsächlich möglich sein, so könnte durch erhöhte schweizerische Bezüge der Clearing wieder besser gespiesen werden, so daß auch in vermehrtem Umfange Mittel für die seit einiger Zeit benachteiligten schweizerischen Exportzweige zur Verfügung stehen würden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

## Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

### Schädlingsbekämpfung

*1. Mittel gegen tierische Schädlinge*

a) Chlorhaltige Mittel

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**279554 (50).** 3,4-Dichlorphenyl-trichlormethyl-carbinol. Durch Reduktion von 3,4-Dichlorphenyl-trichlormethyl-keton.

*United Rubber Company, New York:*

**280757 (P 42).** Bekämpfung von Parasiten mit einem halogensubstituierten Chinon.

*Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Paris:*

**279206 (P 48 und 49).** Di-(p-chlorphenyl)-1,1-äthan. Umsetzung von Vinylchlorid mit Chlorbenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

*Società Elettrica ed Elettrochimica del Caffaro S.p.A., Milano:*

**280379 (P 48).** Herstellung von geruchlosem Hexachlorcyclohexan durch Zusatz einer die übelriechenden Stoffe chemisch bindenden organischen Substanz, die eine Doppelbindung enthält.

b) Phosphorhaltige Mittel

*Gebr. Borchers AG., Goslar:*

**281665 (P 49).** Herstellung des als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendbaren p-Nitrophenyldiäthylphosphats. Man läßt in Xylol feinstverteiltes Natriumalkoholat mit Phosphoroxychlorid bei maximal 80°C reagieren und setzt das erhaltene Diäthoxyphosphorsäure-

chlorid ohne vorhergehende Isolierung direkt mit trockenem p-Nitrophenolnatrium um.

**280085** (49). Bekämpfung von Pflanzenschädlingen mit Diäthoxy-m-nitranilido-phosphoniumsulfid.

*Eastman Kodak Company, Rochester (USA):*

**278852** (P 46). Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend ein organisches phosphorhaltiges Insektizid und ein anorganisches wasserlösliches Insektizid.

**279204** (P 46). Bekämpfung von tierischen Schädlingen mit Estern der Pyrophosphorsäure, welche mindestens zwei organische Estergruppen und keine freien OH-Gruppen enthalten.

*2. Mittel gegen pflanzliche Schädlinge*

*Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:*

**280758** (49). Pilzbekämpfung mittels Schwermetallsalzen der Rhodano-Quecksilbersäure.

*Henkel & Cie., GmbH., Düsseldorf-Holthausen:*

**281050** (P 48). Bekämpfung von Unkraut mit Verbindungen der allgemeinen Formel

worin R einen aliphatischen Rest und X und $X_1$ beliebige Atome oder Atomgruppen bedeuten und n eine ganze Zahl ist.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**278849** (49). Herstellung eines fungiziden Mittels. Durch Kombination von 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin mit einem flüssigen Trägerstoff.

## Veredlung von Textilien, Fellen und Pelzen

*1. Wasch- und Reinigungsmittel*

*Henkel & Cie., GmbH., Düsseldorf-Holthausen:*

**281109** (P 48). Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend alkalisch reagierende Salze, sauerstoffabgebende Verbindungen und geringe Mengen an in Wasser kolloidal löslichem Magnesiumsilikat.

**281108** (P 48). Waschhilfsmittel, enthaltend alkalisch reagierende Salze und weniger als 50% in Wasser kolloidal lösliches Magnesiumsilikat, aber keine sauerstoffabgebenden Verbindungen.

*Lever Brothers & Unilever Limited, Port Sunlight:*

**279637** (P 48). Bakterizides Reinigungsmittel, enthaltend neben dem reinigend wirkenden Stoff einen halogenierten 2,2'-Dioxydiphenyläther.

*Milly Kerzen- und Seifenfabrik Kopp & Co. Kom.-Ges., München:*

**280151** (49). Herstellung von wasserlöslichen Produkten aus an sich wasserunlöslichen organischen Stoffen (z. B. Kohlenwasserstoffen), indem die wasserunlöslichen Stoffe mit organischen Sulfosäuren oder deren Salzen, Kondensationsprodukten von Äthylenoxyd mit Phenolen oder Phenolderivaten und Wasser vermischt werden. Die hergestellten Produkte eignen sich hauptsächlich als Waschmittel.

**280444** (49). Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend wasserlösliche Salze von Verbindungen der allgemeinen Formel $R \cdot SO_2NH \cdot SO_2 \cdot R'$, in der R einen höheren sekundären Alkylrest und R' einen beliebigen organischen Rest bedeutet, und anorganische Alkalisalze.

*2. Optische Bleichmittel*

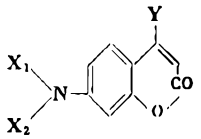
*J. R. Geigy AG., Basel:*

**281724** (49). 4-[2''', 4'''-Diamino-triazinylamino-(6''')]-4'-(2''-äthoxy-4''-methyl-benzoylamino)-stilben-2,2'-disulfosäure, optisches Bleichmittel für Textilfasern. Man acyliert 4-Nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonsäure mit einem 2-Acyloxy-4-methyl-benzoylhalogenid, verseift die Acyloxygruppe zur Hydroxylgruppe und äthyliert diese, reduziert hierauf die Nitrogruppe des Stilbenderivates zur Aminogruppe, setzt letztere mit einem Cyanurhalogenid um und läßt die Halogenatome des Triazinringes mit Ammoniak reagieren.

**279256** (49). 4-Phenylureido-4'-(2''-äthoxy-4''-methylbenzoyl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure, optisches Aufhellungsmittel für Textilfasern. Man acyliert 4-Nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonsäure mit 1 Mol eines 2-Acyloxy-2-methylbenzoylhalogenids, verseift die Acyloxygruppe zur Hydroxylgruppe und äthyliert diese, reduziert die Nitrogruppe zur Aminogruppe und führt in die erhaltene Verbindung einen Phenylcarbaminorest ein.

*Sandoz AG., Basel:*

**277444** (49). Aufhellung von nicht textilen Faserstoffen mit Verbindungen der Formel



worin $X_1$, $X_2$ und Y Kohlenwasserstoffreste bedeuten.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**281107** (49). Optisches Bleichmittel für Cellulosefasern. Man setzt 2 Mol Cyanurchlorid mit 1 Mol des Dinatriumsalzes der 4,4'-Diaminostilben-disulfonsäure-(2,2') und 2 Mol Monomethylamin um.

**281400** (49). Optisches Bleichmittel für Wolle. Man setzt das Dinatriumsalz der 4,4'-Bis-[2,4-dichlor-1,3,5-triazyl-(6)-amino]-stilben-disulfonsäure-(2,2') mit 2 Mol Phenol um und läßt auf das Reaktionsprodukt 2 Mol Monoäthanolamin einwirken.

*3. Verschiedene Präparate und Verfahren*

*Max R. Wirth, Basel:*

**278901** (48). Gemisch zum Veredeln von Fasern, enthaltend ein wasserlösliches Copolymerisat aus Dicyandiamid, Harnstoff und Formaldehyd neben vernetzend wirkenden Zusätzen.

*Cluett, Peabody & Co., Inc., Troy (USA):*

**281725** (49). Bad zur Stabilisierung von cellulosehaltigen Textilmaterialien gegen Schrumpfen. Wässerige Lösung, die das Reaktionsprodukt von 3 Mol Formaldehyd mit 2 bis 6 Mol Formamid und einen Zusatz, der die Einwirkung dieses Reaktionsproduktes auf die Cellulose katalysiert, enthält.

*Franz Pozzy, Zürich:*

**279602** (49). Schlichtmasse, welche mindestens bis zu einer Temperatur von 60°C fest ist, enthaltend Fettsäuren, Kohlenwasserstoffe und Metallsalze von Fettsäuren.

*Dr. Otto Fritz Schulz und Dr. Percy H. Fickel, Offenbach a. M.:*

**278903** (P 48 und 49). Säure- und alkaliechtes Färben von Fellen und Pelzen mit unlöslichen Azofarbstoffen. Man behandelt das Färbegut mit alkalischen Lösungen von Kupplungskomponenten, welche mindestens eine Hydroxylgruppe, zu welcher in o-Stellung Kupplung erfolgen kann, aber keine wasserlöslich machenden Gruppen enthalten, unter Zusatz von Formaldehyd und entwickelt den Farbstoff durch Behandlung mit Lösungen von Diazoniumverbindungen.

*General Aniline & Film Corporation, New York:*

**280802** (P 48). Farbstoffpräparat, enthaltend einen sauren Ester aus einer mehrbasischen Säure und einem Leukoküpenfarbstoff, ferner eine basische Pyrazolonverbindung.

*Heberlein & Co., AG., Wattwil:*

**281727** (49). Wässerige Dispersion zur Erzeugung von insbesondere reliefartigen Musterungen auf vorgängig mit einem Fällmittel, insbesondere einem Salz eines mehrwertigen Metalles, versehenen textilen Flächengebilden, enthaltend wenigstens eine Verbindung, welche eine lange, teilweise substituierte Kohlenstoffkette trägt, sowie einen Emulgator.

A. Halter

## Korrigenda

Bei dem Referat DK 678.11 über Schaumgummi (Chimia *6*, 151, 1952) ist die Zeitschrift «*Kautschuk-Mitteilungen*» an Stelle von «*Kautschuk-Anwendungen*» einzusetzen. C. S.

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

CHIMIA

Volumen 6 Fasc. 10 1952 Pag. 229–252

# Beurteilung der Selbstreinigungskraft von Oberflächengewässern

Von Prof. Dr. H. MOHLER

In der Arbeit «Der Einfluß von Kraftwerkbauten auf die Eigenschaften des Grundwassers»[1] ließ sich anhand der Beispiele von Wettingen und Klingnau zeigen, daß die von den Elektrizitätswerken geschaffenen Stauseen den Bestrebungen zum Schutze des Grundwassers entgegenwirken können, andererseits in der Schweiz als einem Land der weißen Kohle wegen der Zunahme des Energiebedarfs die laufende Indienststellung neuer Energiequellen, die fast hundertprozentig an die Ausnützung der Wasserkraft gebunden ist, nicht aufgehalten werden kann. Die hieraus sich ergebende Forderung wurde im Schutz des Oberflächengewässers durch Reinigung des in dieses einzuleitenden Abwassers gesehen, und außerdem sollte auch in der Schweiz das Problem der Aufbereitung von manganführendem Grundwasser in Angriff genommen werden. Schließlich wurde gestützt auf die Erfahrungen in Wettingen und Klingnau empfohlen, bei Kraftwerkbauten den *status quo* des Grundwassers und des zu stauenden Oberflächengewässers durch systematische Untersuchungen festzulegen, wie dies für die Staustufen von Rupperswil-Auenstein und von Wildegg-Brugg von der Baudirektion des Kantons Aargau bereits angeordnet worden ist.

In der immer noch im Gange befindlichen Diskussion über das Kraftwerk Rheinau diente die erwähnte Arbeit als eine der Stützen der Kraftwerkgegner, während die Befürworter dieses Werkes sich auf mein für die Baudirektion des Kantons Aargau erstattetes und im Juli 1951 zum Abschluß gekommenes Gutachten über das Aarewasser vor und nach dem Stau bei Rupperswil-Auenstein berufen. Es wurde am 4. Februar 1952 im Zürcher Kantonsrat vom Regierungsrat und am 24. Juni 1952 vom Bundesrat in seinen Erwägungen in der Angelegenheit der Übertragung der Konzession für das Kraftwerk Rheinau auf die Elektrizitätswerk AG. und des Rückzugsbegehrens des Regierungsrates des Kantons Schaffhausen zitiert; neuerdings hat auch H. DERINGER[2] in seiner Arbeit «Der Rheinauer Kraftwerkbau und die Trinkwasserversorgung der Stadt Winterthur» darauf Bezug genommen. Entgegen meiner Absicht, die in Frage stehenden Untersuchungen erst im Zusammenhang mit denjenigen über die Staustufe Wildegg-Brugg, die allerdings noch längere Zeit beanspruchen werden, zu publizieren, wurde ich durch die erwähnte Sachlage schon jetzt zu einer kurzen Mitteilung veranlaßt, die – so ist es mein Wunsch – zur Klärung der Situation in Rheinau beitragen möge. Einzelheiten müssen jedoch der in Aussicht genommenen umfassenden Publikation vorbehalten bleiben.

## Einleitung

Die Kraftwerk Rupperswil-Auenstein AG. wurde am 30. Juni 1941 mit Sitz in Aarau gegründet. Partner der Gesellschaft sind die Schweizerischen Bundesbahnen und die Nordostschweizerische Kraftwerke AG. in Baden. Das Kraftwerk Rupperswil-Auenstein nützt die 7,3 km lange Gefällsstrecke der Aare vom Auslauf des Unterwasserkanals des Kraftwerkes Rüchlig der Jura-Cement-Fabriken (JCF) in Aarau bis zum Auslauf des Unterwasserkanals des Kraftwerkes Wildegg der gleichen Firma aus. Ungefähr in der Mitte der Ausnützungsstrecke wird die Aare durch ein Schützenwehr um rund 6 m über ihren jetzigen Mittelwasserspiegel für eine Wassermenge von 350 $m^3/s$ gestaut. Die Bauarbeiten gelangten im wesentlichen in den Jahren 1942 bis 1945 zur Durchführung. Der Aareaufstau erfolgte von 11. Juli bis 30. November 1945. Im Zuge der Bauarbeiten am rechtsufrigen Aarestaudamm wurde am 18. Juli 1944 der Rohrer Gießen in den Steiner-Kanal abgeleitet und hierauf die alte Gießenmündung in die Aare zugeschüttet. Im August 1944, nach der Außerbetriebsetzung der Wasserkraftanlage Steiner & Co., wurde der Einlauf zum Steiner-Kanal geschlossen. Der Kanal blieb als Vorfluter für den Rohrer Gießen erhalten, und er wird nun statt von Aarewasser vom gesammelten Grund- und Sickerwasser des Rohrer Schachens durchflossen. Der Bibersteiner Dorfbach wurde am Fuß des Wasserfalles beim Schloß Biberstein gefaßt und durch eine Zementrohrleitung der Aare zugeführt. Der Güpfengraben und der Schweizergraben in Auenstein erhielten direkte Abläufe in den Unterwasserkanal.

Für den Betrieb des Kraftwerkes und die durch den Aufstau betroffenen Gemeinden sind Veränderungen, welche Chemismus und Biozönose des Wassers erfahren, von großer Tragweite. Zu deren Feststellung erteilte die Baudirektion des Kantons Aargau als neutrale Instanz durch ihren Wasserrechtsingenieur C. HAURI im November 1943 mir den Auftrag, das Wasser der Aare auf der Strecke Aarau bis Wildegg und des Kanals der Spinnerei Steiner & Co., Rupperswil, vor und nach dem Aufstau zu begutachten. Hier berücksichtigen wir nur das Aarewasser.

## Untersuchungsprogramm und Untersuchungsresultate

*Allgemeine Gesichtspunkte.* Die Aare stellt einen Vorfluter dar, der den Einflüssen des Einzugsgebietes und dessen Bodenbeschaffenheit unterliegt und von den mitgeführten chemischen und biologischen Bestandteilen abhängt; sie ist wie jedes fließende Gewässer nichts Konstantes, sondern etwas Lebendes. Ein solcher Vorfluter wird von natürlichen und durch menschlichen Eingriff bedingten Zuflüssen beeinträchtigt, die ihm an bestimmten Stellen Schmutzstoffe zuführen und eine stoßweise oder andauernde Verschmutzung des Vorfluters bewirken. Diesen Verunreinigungen arbeitet das Gewässer entgegen, und es entsteht ein Wechselspiel zwischen den

[1] Chimia *3*, 129 (1949).
[2] Schweiz. Bauztg. *70*, 523 (1952).

durch die Zuflüsse eingeführten Verunreinigungen und dem Bestreben des Gewässers, die Schmutzstoffe abzubauen. Man bezeichnet diese Fähigkeit als «Selbstreinigungskraft des Gewässers»; sie setzt sich aus einer biologischen und einer chemischen Komponente zusammen. Der chemische Vorgang besteht vorwiegend in der Oxydation organischer und anorganischer Verbindungen, während bei der biologischen Selbstreinigung Wasserorganismen einen Teil der mit den Zuflüssen ins Gewässer gelangten anorganischen und organischen Verunreinigungen entziehen und für die Ernährung und den eigenen Aufbau verwenden. Dabei geben die grünen Pflanzen Sauerstoff an das Wasser ab und begünstigen die chemische Selbstreinigung.

Bei einem Problem der vorliegenden Art handelt es sich also darum, die Milieufaktoren des Vorfluters, die Art der Verunreinigung, seine Selbstreinigungskraft und die eingetretene Selbstreinigung kennenzulernen. Bei den Schmutzstoffen ist zu unterscheiden zwischen den ungelösten oder festen und absetzbaren Stoffen sowie den Kolloiden und den in Lösung befindlichen Stoffen; beide Anteile können anorganischer oder organischer Natur sein. Die ganz oder kolloidal gelösten anorganischen Verunreinigungen, soweit sie nicht ausgefällt werden, beeinflussen die Zusammensetzung des Vorfluters im allgemeinen in irreversibler Weise, während die organischen Stoffe vielfach einer Zersetzung unterliegen und dadurch den Vorfluter biologisch beanspruchen. Bei genügend starker Selbstreinigungskraft des Gewässers kann die Einwirkung gelöster oder kolloider organischer Stoffe teilweise oder ganz aufgehoben werden.

Anorganische Verunreinigungen lassen sich im allgemeinen mit verhältnismäßig einfachen Methoden nachweisen; schwierig ist es, die organischen Verschmutzungen und ihre Sekundärerscheinungen zu erfassen, denn ihre Wirkung ist besonders bei anhaltendem Zufluß von oft tiefgreifender Beeinträchtigung des Chemismus sowie des tierischen und pflanzlichen Lebens des Gewässers. Zum Studium der aufgeworfenen Fragen sind physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Methoden notwendig, wobei den Sauerstoffverhältnissen und der Zusammensetzung des Planktons eine besondere Bedeutung zukommt.

Unter «Plankton» verstehen wir eine Gemeinschaft von Wasserorganismen und unterscheiden Zooplankton und Phytoplankton. Das Zooplankton ist ernährungsphysiologisch die Gesamtheit der Konsumenten der planktischen Organismenwelt, während man unter Phytoplankton diejenigen planktischen Organismen versteht, die zum selbständigen Aufbau von organischen Stoffen aus den im Wasser gelösten anorganischen Bestandteilen befähigt sind (Produzenten). Außerdem sind an Lebewesen die Bakterien zu unterscheiden, dank deren Tätigkeit ein allmählicher Abbau der organischen Stoffe bis zur völligen Mineralisation stattfindet. Zudem ist beim Plankton zu berücksichtigen, daß einzelne Formen nur in bestimmten Jahreszeiten auftreten (Sommerplankton und Winterplankton) und ein und dieselbe Art in verschiedenen Biotopen nicht immer gleiche Form besitzt.

Die Beschaffenheit eines Gewässers ist in erster Linie abhängig von den durch den menschlichen Eingriff bedingten Zuflüssen. Daneben sind Schwankungen in der Wasserführung zu berücksichtigen, die von den meteorologischen Verhältnissen abhängen. In einem Flußlauf mittlerer Wasserführung wie der Aare kann in den einzelnen Zonen des gleichen Flußquerschnittes verschieden zusammengesetztes Wasser auftreten. Diese Unterschiede machen sich vor allem im ruhig strömenden Wasser bemerkbar, während durch eine turbulente Strömung meist eine genügend starke Durchmischung erfolgt. Bei turbulenter Strömung kann man sich deshalb auf eine einzige Probenahme in der Flußmitte beschränken, hingegen sind bei ruhigen Fließstrecken die Uferzonen in die Probenahme miteinzubeziehen. Einer besonderen Berücksichtigung bedürfen Stellen, in deren Nähe andere Gewässer einmünden oder Kanalisationen entleert werden.

Zur Begutachtung eines fließenden Gewässers ist es aus den angeführten Gründen unerläßlich, die Untersuchung über einen weiten Zeitraum auszudehnen und die Entnahmestellen sorgfältig auszuwählen.

*Probenerhebungen.* Im November 1943 wurden gemeinsam mit Wasserrechtsingenieur HAURI und Ingenieur VON WALDKIRCH nach einer Begehung der Strecke die Stellen für die Entnahme der Proben festgelegt (Tab. 1).

*Tab. 1*

| Nr. | Entnahmestelle | Probenanzahl |
|---|---|---|
| | *Aare* | |
| 1 | Kettenbrücke Aarau | 3 |
| 2 | 100 m unterhalb Stauwehr JCF in der Telli | 1 |
| 3 | Zwischen Stadtbach- und Gönhardkanalmündung | 3 |
| 4 | Suhre vor der Mündung | 1 |
| 5 | 50–100 m oberhalb JCF-Kanalmündung im Rüchlig | 3 |
| 6 | 300–400 m oberhalb Stauwehr Steiner & Co. (engeres Staugebiet) | 3 |
| 7 | Straßenbrücke Wildegg | 3 |

In der Untersuchungsperiode, die die Zeit von Februar 1944 bis Mai 1945 umfaßte, wurden sieben Probenserien durchgeführt[3]. Die einzelnen Proben wurden in Richtung des fließenden Wassers entnommen, wofür je Serie 8–10 Stunden beansprucht wurden. Nach Möglichkeit wurden die Proben von Brücken aus mit Eimer gefaßt, in einzelnen Fällen diente ein Weidling für die Entnahme. Besonders Bedacht wurde auf Vermeidung

[3] Zahl der Probenahmestellen und Probenserien mußten gegenüber dem ursprünglichen Plan reduziert werden.

der Durchlüftung der Probe bei der Entnahme genommen. Noch am Tage der Entnahme gelangten die Proben mit Auto nach Zürich und wurden im Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich sofort untersucht oder für die Analyse vorbereitet.

*Untersuchungen.* Es gelangten folgende physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren zur Anwendung:

1. *Physikalische und chemische Untersuchungen:*
   Temperatur und Trübung
   Härte und Aggressivität
   Sauerstoffverhältnisse
   Bestimmung der Belastung mit organischen Stoffen
   Stickstoffverbindungen
   Weitere chemische Komponenten
2. *Biologische Untersuchungen:*
   Plankton und Seston
   Ufervegetation
   Uferinspektion
3. *Bakteriologische Untersuchungen:*
   Keimzahl
   Colititer
   Endo-Reaktion
   Colititer in Neutralrotagar

Aus den von Februar 1944 bis Mai 1945 durchgeführten physikalischen, chemischen, biologischen und bakteriologischen Untersuchungen ergab sich für die Aare das Bild eines Vorfluters, der schon am Anfang der Untersuchungsstrecke nicht mehr als ein ganz reines Gewässer angesprochen werden konnte. Auf der Strecke Aarau bis Wildegg wird er zwar mit Abwasser belastet, doch reicht die Selbstreinigungskraft zum Abbau und zur Mineralisierung der aufgenommenen Schmutzstoffe aus, so daß die Aare am Ende der Kontrollstrecke die bei der «Kettenbrücke»[4] in Aarau vorhandene Selbstreinigungskraft beinahe wieder völlig zurückgewonnen hat (Gutachten vom Dezember 1946).

Der Aareaufstau erfolgte, wie erwähnt, vom 11. Juli bis 30. November 1945. Zur Feststellung, ob und in welchem Umfang Chemismus und Biozönose des Wassers durch den Aufstau verändert werden, genehmigte die Baudirektion des Kantons Aargau am 18. Juli 1946 ein vorläufig einjähriges Untersuchungsprogramm, das zwölf monatliche Untersuchungen vorsah[5].

Im Gutachten vom Februar 1949 wurde das Ergebnis dieser zweiten, die Zeitspanne vom Juni 1946 bis Mai 1947 umfassenden Untersuchungsperiode mitgeteilt. Es führte zum Schluß, daß der Aufstau der Aare bis Mai 1947 keine namhafte Veränderung des Wassers bewirkt habe. Immerhin erschien es noch verfrüht, über den Einfluß des Staues auf die Qualität des Wassers ein abschließendes Urteil abzugeben. Deshalb wurde beantragt, das Aarewasser weiterhin zu beobachten und Uferstrecken, Untergrund und Schlammablagerungen in die Untersuchung einzubeziehen, wofür ein zweijähriges Programm mit acht vierteljährlichen Untersuchungen in Vorschlag kam. Diesem Programm erteilte die Baudirektion des Kantons Aargau, im Einvernehmen mit der Kraftwerk Rupperswil-Auenstein AG., am 4. März 1948 ihre Zustimmung.

Im dritten Gutachten (Juli 1951) wurde das Ergebnis der letzten, die Zeitspanne vom April 1948 bis März 1950 umfassenden Untersuchungsperiode mitgeteilt. In der Zeit vom Juni 1945 bis Mai 1946 sowie Juli 1947 bis April 1948 waren die Untersuchungen also eingestellt. Es stehen nun Ergebnisse über einen Zeitabschnitt von rund fünf Jahren nach dem Aufstau zur Verfügung, die ein abschließendes Urteil über die Aare auf der Strecke Aarau bis Wildegg gestatten dürften.

*Gütepegel und Güteprofile.* Das Kernproblem des Gutachtens drehte sich um die in der Einsprache des Gemeinderates von Aarau an die aargauische Baudirektion vom 13. Februar 1942 zum Ausdruck kommende Frage, ob das Selbstreinigungsvermögen der Aare durch den Aufstau gelitten habe oder nicht. Diese Frage ist auf Grund der während einer Beobachtungsperiode von rund sechs Jahren gewonnenen Untersuchungsresultate zu verneinen[6].

Dieses Ergebnis kommt in graphischen Darstellungen deutlich zum Ausdruck, und zwar in dem der Wassermessung durch einen Pegel entsprechenden «Gütepegel» und im «Güteprofil», das dem Längenprofil der Wassermengenmessung in Parallele zu stellen ist[7].

Beim Gütepegel sind auf der Ordinate folgende Größen aufgetreten: Temperatur, gefundener Sauerstoffgehalt, Sauerstoffsättigungswert, Sauerstoffgehalt nach 48 Stunden (berechnet aus der experimentell ermittelten Sauerstoffzehrung) und derjenige nach 5 Tagen (berechnet aus dem experimentell ermittelten biochemischen Sauerstoffbedarf in 5 Tagen). Auf der Abszisse findet sich das Datum der Probenerhebung. Die Gütepegel wurden für die Stellen «Kettenbrücke», «Stau» und «Wildegg» je für die drei Untersuchungsetappen[8] dargestellt (Abb. 1).

Beim Güteprofil sind auf der Ordinate die gleichen Werte wie beim Gütepegel, jedoch als Mittelwerte, aufgetragen. Zusätzlich wurden Keimzahl, Coli, Oxydier-

[4] Die ursprüngliche Kettenbrücke in Aarau wurde im Laufe der Untersuchungsperiode umgebaut.

[5] Die Probenanzahl wurde gegenüber der ersten Periode reduziert, nachdem es sich gezeigt hatte, daß im Querprofil im allgemeinen keine großen Unterschiede in der Wasserbeschaffenheit auftreten. Im Staugebiet wurde auch das Tiefenwasser untersucht.

[6] Es ist hier nicht möglich, die im Gutachten festgehaltenen Einzelbestimmungen (es handelt sich um mehrere Tausend) auch nur auszugsweise mitzuteilen. Wir müssen uns im wesentlichen auf die Wiedergabe von Gütepegel und Güteprofil sowie auf die Berechnung des Sauerstoffhaushaltes beschränken.

[7] G. JORDAN, *Sauerstoffhaushalt und Wassergüte bei fließenden Gewässern*, Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem, Nr. 1–3, Jahrgang *17* (1941).

[8] 1. Etappe: Februar 1944 bis Mai 1945 (vor dem Aufstau); 2. Etappe: Juni 1946 bis Mai 1947 (nach dem Aufstau); 3. Etappe: April 1948 bis März 1950 (nach dem Aufstau).

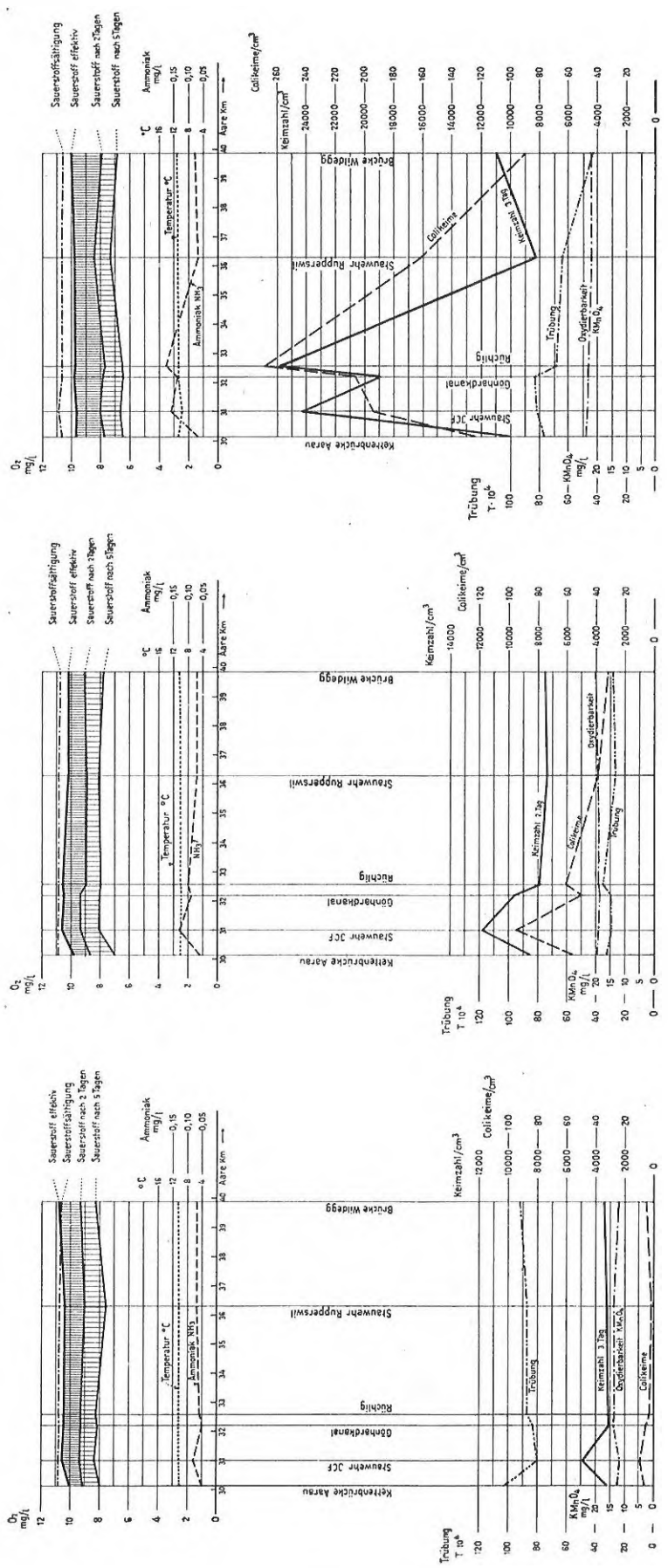
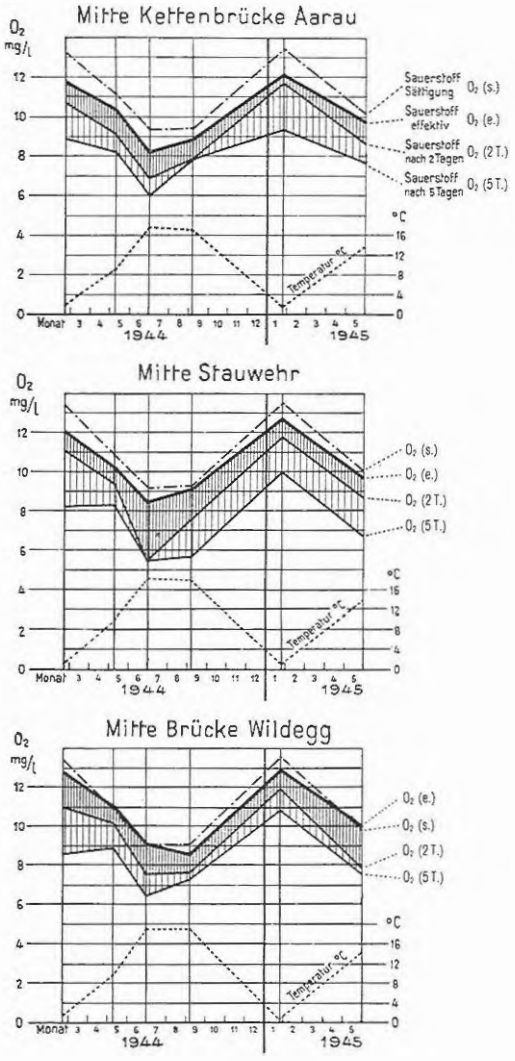
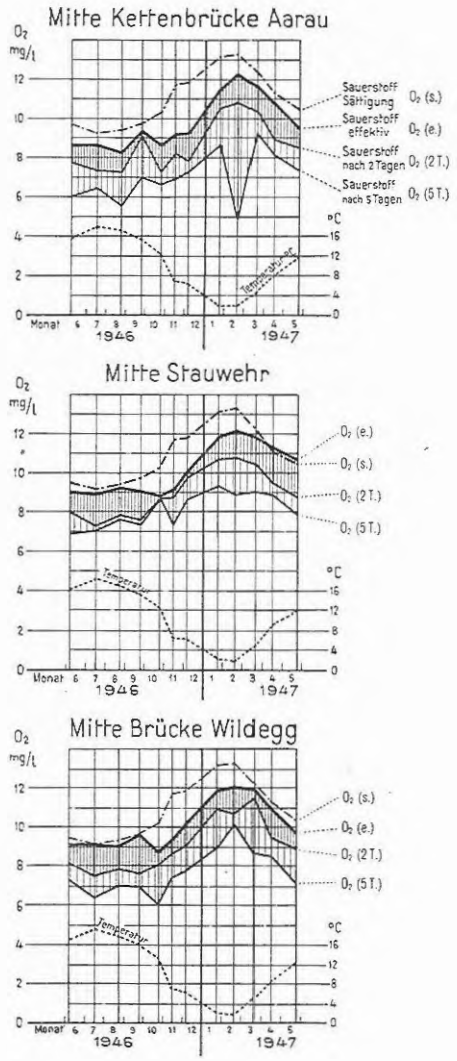

Gütepegel 3. Etappe
Gütepegel 2. Etappe
Gütepegel 1. Etappe
Sauerstoffsättigung
Sauerstoff effektiv
Sauerstoff nach 2 Tagen
Sauerstoff nach 5 Tagen
Ammoniak mg/l
Temperatur °C
Ammoniak NH3
Keimzahl/cm3
Coliskeime/cm3
Trübung T·10⁴
KMnO4 mg/l
Keimzahl 3 Tage
Oxydierbarkeit KMnO4
Aare Km
Kehrenbrücke Aarau
Stauwehr JCF
Gönhardkanal
Rüchlig
Stauwehr Ruppertswil
Brücke Wildegg

*Abb. 1*

*Güteprofil 1. Etappe*




*Güteprofil 2. Etappe*




*Güteprofil 3. Etappe*

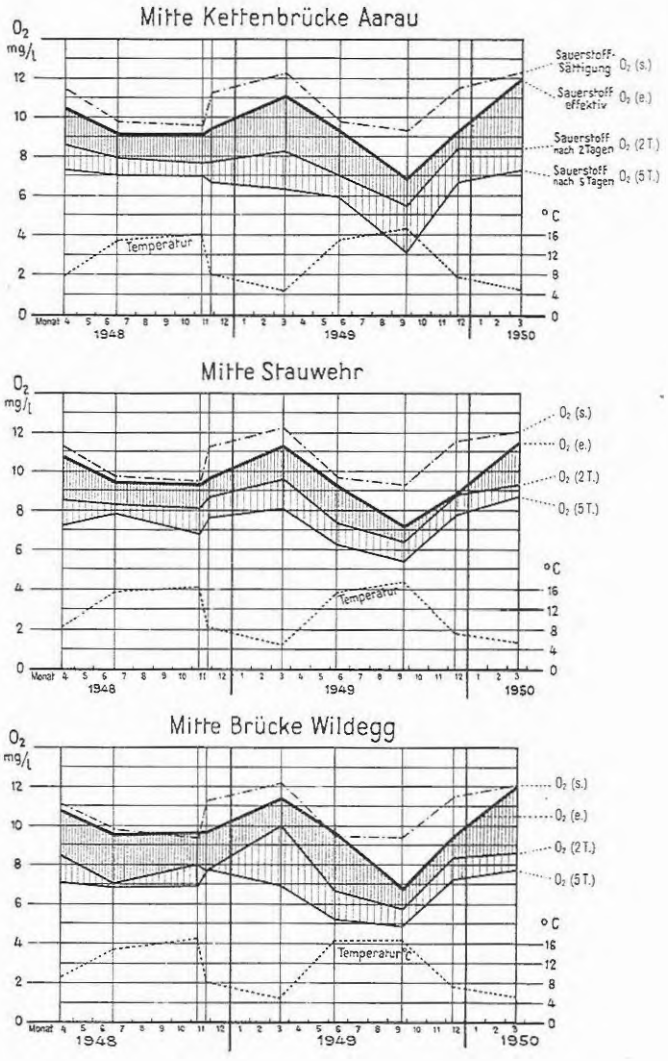



*Abb. 2*

barkeit und Trübung dargestellt, schließlich noch der Ammoniakgehalt, auf dessen Bedeutung besonders R. WEIMANN[9] hingewiesen hat. Auf der Abszisse sind die Entnahmestellen in einem der wahren Entfernung verhältnismäßig angepaßten Maßstab aufgetragen. Die Suhre wurde als nicht im Profil liegend weggelassen; ihr Einfluß kommt im «Rüchlig» zum Ausdruck[10] (Abb. 2).

Durch Gütepegel und Güteprofil erhält man in bezug auf die Sauerstoffverhältnisse ein Defizitband, ein Zehrungsband und ein $BSB_5$-Band. Je breiter diese Bänder sind, um so geringer ist die Selbstreinigungskraft des Vorfluters. Aus den Abb. 1 und 2 ist unschwer zu erkennen, daß der Aufstau der Aare auf die Breite dieser Bänder praktisch ohne Einfluß ist. Die übrigen Werte in den graphischen Darstellungen unterstreichen die Tatsache, daß die Aare die Kontrollstrecke vor und nach dem Aufstau ungefähr in dem Zustande verläßt, den sie bei Aarau aufgewiesen hat.

*Berechnung des Sauerstoffhaushaltes.* In der Abwassertechnik ist es üblich, Güteprofile auf rechnerischem, d.h. theoretischem Wege unter Zugrundelegung von Wasserführung des Vorfluters $Q$ ($m^3/s$), des Abwasseranfalles $w$ (l/ET), dem Sauerstoffbedarf ($BSB_5$ bei 20 °C) des Vorfluters $B$ (in mg/l), dem biochemischen Sauerstoffbedarf des Vorfluters $B_F$ ($BSB_5$ bei 20 °C in mg/l) und der Einwohnerzahl $E$ aufzustellen. Gesucht ist der biochemische Sauerstoffbedarf des Abwassers in g/ET bei 20 °C = $B_E$. Aus diesem Wert läßt sich dann ableiten, ob das Wasser ungereinigt (bzw. nach Einschaltung einer Rechenanlage) eingeleitet werden darf oder ob eine mechanische und allenfalls biologische Anlage nötig ist. Liegt der Wert für $B_E$ über 54 g/ET, so genügt eine Rechenanlage. Unter Berücksichtigung des vom bekannten deutschen Abwasserfachmann IMHOFF mitgeteilten Verfahrens des amerikanischen Sachverständigen FAIR, gibt REINHOLD[11] für $B_E$ folgende Formel:

$$B_E = (B - B_F)\left(\frac{86\,400 \cdot Q}{E} + \frac{w}{1000}\right).$$

Der Wert $w/1000$ kann als Summand vernachlässigt werden, so daß REINHOLD die Formel

$$B_E = 86\,400\,\frac{B - B_F}{E}\,Q$$

vorschlägt.

Der Wert $B$ ist von der Natur des Vorfluters abhängig. Er läßt sich aus dem zulässigen Sauerstoffehlbetrag im Vorfluter und der Belastungsziffer berechnen. Als Bedingung für den Mindestsauerstoffgehalt des Vorfluters setzt REINHOLD den Wert von 6 mg/l ein, der höher liegt als der Wert anderer Autoren. Ein Gewässer mit einem solchen Sauerstoffgehalt wird als «sauerstoffarm» bezeichnet, im Gegensatz zu den sauerstoffreichen Gewässern, die wie die Aare praktisch mit Sauerstoff gesättigt sind. Im ersten Fall ist für einen großen Fluß (wozu die Aare nach den von REINHOLD gegebenen Beispielen ohne weiteres zu zählen ist) $B$ = rund 9, im zweiten Fall ist $B$ = rund 17 mg/l (für eine mittlere Flußtemperatur von 15 °C). Als biochemischen Sauerstoffbedarf der Aare setzen wir den in der dritten Untersuchungsperiode ermittelten Wert von rund 3 mg/l ein.

In bezug auf die Einwohnerzahl, Abwasserableitung in die Aare und Wasserverbaruch wurden von F. BALDINGER, Ingenieur für Gewässerschutz der Baudirektion des Kantons Aargau, am 9. Oktober 1950 Angaben zur Verfügung gestellt, die im Gutachten ebenfalls wiedergegeben sind.

Im Einvernehmen mit Ingenieur BALDINGER ist häusliches Abwasser mit normaler Zusammensetzung in Rechnung zu stellen. Aufgerundet wurden für Aarau 15000 Einwohner und für das übrige Einzugsgebiet 10000 Einwohner eingesetzt und für $Q$ diente der Wert von 120 $m^3/s$.

Für Aarau ergeben sich für die beiden Extremfälle (sauerstoffarmes bzw. sauerstoffreiches Wasser) folgende $B_E$-Werte:

sauerstoffarmes Wasser:

$$B_E = 86\,400\,\frac{9 - 3}{15\,000}\,120 = \text{rund } 4000\ \text{g/ET},$$

sauerstoffreiches Wasser:

$$B_E = 86\,400\,\frac{17 - 3}{15\,000}\,120 = \text{rund } 10\,000\ \text{g/ET}.$$

Für die gesamte Einwohnerzahl des Einzugsgebietes von rund 25000 ergibt sich folgendes Bild:

sauerstoffarmes Wasser:

$$B_E = 86\,400\,\frac{9 - 3}{25\,000}\,120 = \text{rund } 2500\ \text{g/ET},$$

sauerstoffreiches Wasser:

$$B_E = 86\,400\,\frac{17 - 3}{25\,000}\,120 = \text{rund } 6000\ \text{g/ET}.$$

In allen vier Fällen liegt somit der zulässige Sauerstoffbedarf des eingeleiteten Abwassers wesentlich höher als 54 g/ET, so daß nach der Beurteilungsnorm von REINHOLD, die sich, wie erwähnt, auf das Verfahren des Amerikaners FAIR stützt, eine Rechenanlage ausreichend sein würde.

Eine weitere Beurteilungsmöglichkeit bildet die Verdünnung $V$, die das Abwasser bei der Einleitung in die Aare bei Niederwasser erfährt. Es ist für Aarau:

$$V = \frac{86\,400\,000\ Q}{E\,w} = \frac{86\,400\,000 \cdot 120}{15\,000 \cdot 600} = \text{rund } 1100.$$

Für sämtliche Gemeinden:

$$V = \frac{86\,400\,000 \cdot 120}{25\,000 \cdot 600} = \text{rund } 700.$$

[9] R. WEIMANN, *Zur Überwachung unserer Bäche und Flüsse*, Schweiz. Z. Hydrologie *11*, 463 (1949); *Über Sauerstoffgehalt und andere Grundlagen der Gewässerüberwachung*, Hamburg 1952.

[10] Die Trübung wurde mit dem PULFRICH-Nephelometer gemessen, vgl. H. MOHLER, *Absolute Trübungsmessungen an Badewässern von Zürich*, Mbull. Gas- u. Wasserfachm. *23*, 27 (1943).

[11] F. REINHOLD, *Die Grenzbelastung eines Gewässers durch Abwasser*, Techn. Gemeindeblatt *47*, 1 (1944).

In beiden Fällen würde für den Abwasseranfall der extreme Wert von 600 l/KT eingesetzt, der jedenfalls für die Gemeinden unterhalb Aarau erheblich zu hoch ist, und auch für die Einwohnerzahlen wurden die Werte aufgerundet. Schließlich diente in beiden Fällen ein ebenfalls extremer Wert für das Niederwasser.

Allgemein nimmt man an, daß bei Verdünnungen über 1 : 500 eine Rechenanlage genügt[12], während REINHOLD[13] eine Verdünnung von mindestens 1 : 600 verlangt. Diese Bedingung ist in beiden Fällen erfüllt. Im Jahresmittel ist der Verdünnungsgrad noch viel größer, als er hier berechnet worden ist.

Diese Berechnungen hängen von vielen Annahmen ab und sind deshalb mit gewissen Unsicherheiten behaftet. Sie weisen jedoch eindeutig in gleiche Richtung wie die experimentelle Feststellung und unterstreichen somit, daß die Selbstreinigungskraft der Aare auf der Kontrollstrecke zur Aufarbeitung der eingeleiteten Abwässer ausreicht.

## Schlußfolgerungen

1. Die Aare war in der ersten Periode, d. h. vor dem Aufstau, auf Grund des biochemischen Sauerstoffbedarfes in die 3. Klasse der sechs Klassen umfassenden Einteilung von LUNDIE (zit. nach F. SIERP[14]) einzuordnen, d. h. als «fast reines» Gewässer ($BSB_5$ = 2–2,7) zu beurteilen. In der zweiten und dritten Untersuchungsperiode hat sich der Zustand verschlechtert. Nach der dritten Periode genügte die Aare knapp noch den Anforderungen an ein «mäßig reines» Gewässer (Klasse 4 : $BSB_5$ = 2,7–3,1). Diese Verschlechterung der Qualität ist offenbar auf zunehmende Verschmutzung der Aare oberhalb der Stadt Aarau zurückzuführen, sie steht mit dem Aufstau der Aare bei Rupperswil-Auenstein nicht im Zusammenhang.

2. Vor dem Stau nahm die Selbstreinigungskraft der Aare in Fließrichtung schwach ab, im Bau- bzw. Staugebiet war sie durch die auf der Kontrollstrecke eingeleiteten Abwässer noch deutlich beeinträchtigt und erreichte erst bei Wildegg wieder ungefähr den Wert vor Aarau.

Seit dem Aufstau der Aare vollzieht sich die Selbstreinigung bereits bis zum Staugebiet, was auf Verlangsamung der Fließgeschwindigkeit und Vergrößerung der Wasseroberfläche als Folge des Aufstaues zurückzuführen ist, denn dadurch sind die eingeleiteten Schmutzstoffe mit dem sauerstoffreichen Wasser des Vorfluters länger in Verbindung als vorher. Es ist bekannt, daß man im Ausland gerade aus diesem Grunde zur Unterstützung des Selbstreinigungsvermögens eines Vorfluters Stauseen in einen Flußlauf baut. Der Aufstau der Aare bei Rupperswil-Auenstein wirkt sich daher in dieser Hinsicht auf das Selbstreinigungsvermögen der Aare eher günstig als nachteilig aus[15].

3. Wie bei jedem Stau eines Flußlaufes, so sind auch in Rupperswil-Auenstein vermehrte Ablagerungen festzustellen. Sie sind vorwiegend mineralischer Natur und schließen nur geringe Mengen organischen Materials ein. Bei der jetzigen Beschaffenheit dieser Ablagerungen ist ihr Sauerstoffbedarf im Gesamtbild des Sauerstoffhaushaltes des Vorfluters zu vernachlässigen. Eine Vermehrung des organischen Anteils in den Ablagerungen ist im Laufe der Jahre oder Jahrzehnte nicht ausgeschlossen. Wenn solche Ablagerungen, die sich in gestauten Flußstrecken auch bei bester Abwasserreinigung nicht vermeiden lassen, den Sauerstoff des Vorfluters stark beanspruchen, können sie sich auf die Lebensbedingungen der Fische ungünstig auswirken. Korrigierend wirkt jedoch das Wegspülen des Bodenschlammes im engeren Staugebiet bei Hochwasser durch das Öffnen der Schützen, wodurch der Sauerstoffhaushalt des Vorfluters entlastet wird.

4. Der Aufstau der Aare bei Rupperswil-Auenstein bewirkte keine wesentliche Änderung in der Biozönose des Vorfluters. Die eingehenden Untersuchungen sind im Gutachten festgehalten und sollen später publiziert werden.

5. Sowohl auf Grund der experimentell erhaltenen Gütepegel und Güteprofile als der Berechnung des Sauerstoffhaushaltes der Aare und des Verdünnungsverhältnisses der eingeleiteten Abwässer würde nach der im Ausland üblichen Beurteilung die Einschaltung einer gutwirkenden Rechenanlage vor der Ableitung der Abwässer in die Aare genügen. Es besteht jedoch im In- und Ausland die berechtigte Tendenz, selbst bei großer Verdünnung des Abwassers zu verlangen, daß die ungelösten, grobsinnlich wahrnehmbaren Schmutzstoffe vor der Übergabe des Abwassers in den Vorfluter zurück-

[12] K. IMHOFF, *Taschenbuch der Stadtentwässerung*, München 1950.
[13] *l.c.*
[14] F. SIERP, *Häusliches und städtisches Abwasser*, Hdb. Lebensmittelchem., Berlin 1939.

[15] Ingenieur G. GYSEL stellte im Auftrag der Kraftwerk Rupperswil-Auenstein AG. am 21. September 1950 über die Veränderung der Wasseroberfläche durch den Stau folgende Angaben zur Verfügung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wasserspiegeloberfläche | gestaut | = rund | 485000 m² = 48,50 ha |
| » | ungestaut* | = » | 350000 m² = 35,00 ha |
| » | gestaut | = » | 1,38 mal Oberfläche ungestaut |

* ermittelt für einen mittleren Sommerwasserstand.

Setzt man für das Staugebiet die Länge von 5,25 km ein, so lassen sich für Niederwasser folgende Fließzeiten errechnen:

$$\text{vor Stau:} \quad \frac{5250}{0{,}44 \cdot 60 \cdot 60} = 3{,}3 \text{ h},$$

$$\text{nach Stau:} \quad \frac{5250}{0{,}14 \cdot 60 \cdot 60} = 10{,}4 \text{ h}.$$

Die sauerstoffbeanspruchenden Schmutzstoffe bleiben somit seit dem Stau auf der Kontrollstrecke mit dem sauerstoffreichen Aarewasser länger zusammen als vor dem Stau. Die nun auf kürzerer Strecke erfolgende Zurückgewinnung der ursprünglichen Selbstreinigungskraft der Aare wird daher verständlich, hat man doch im Ausland gerade deshalb Stauseen gebaut, um durch Vergrößerung der Wasserfläche und Verlängerung der Laufzeit den auf Selbstreinigungsvorgängen beruhenden Abbau der in einem Fluß durch Abwässer zugeführten Schmutzstoffe zu unterstützen (F. SIERP, *l.c.*). Solche Stauseen stellen bis zu einem gewissen Grade Ersatz für biologische Abwasserreinigungsanlagen dar.

gehalten werden. Dieses Problem berührte hingegen das Gutachten nicht. Hier war lediglich die Frage zu beantworten, ob die Selbstreinigungskraft der Aare durch den Aufstau bei Rupperswil-Auenstein nachteilig beeinträchtigt worden ist. Diese Frage ist auf Grund des experimentellen und rechnerischen Befundes zu verneinen[16].

Es ist noch anzufügen, daß im Auftrag der Baudirektion des Kantons Aargau im Gebiet des Kraftwerkes Rupperswil-Auenstein auch das Grundwasser vor und nach dem Stau der Aare eingehend untersucht wurde. Eine Beeinflussung des Grundwassers durch den Aufstau der Aare war jedoch nicht feststellbar. *Die Beobachtungen in Rupperswil-Auenstein ergeben somit ein anderes Bild als in Wettingen, dessen Verhältnisse ebenfalls eingehend untersucht worden waren. Inwieweit hierbei geologische Unterschiede maßgebend sind, wird damit nicht berührt. Die neuen Beobachtungen dürften aber zeigen, daß der Einfluß des Aufstaues eines Vorfluters auf seine Selbstreinigungskraft und das Grundwasser nicht immer ungünstig ist. Vielmehr sind die Verhältnisse von Fall zu Fall sorgfältig abzuklären.*

[16] Bei jedem Stau treten vermehrte Ablagerungen auf, und sie sind auch in Rupperswil-Auenstein festzustellen. Sie konnten Mitte März 1949, als die gestaute Aare wegen eines Unfalles gesenkt werden mußte, deutlich beobachtet werden. Links der Bibersteiner Brücke zeigte sich eine etwa 150 m lange Sand- und Schlammbank, und kleinere Ablagerungen waren rechts beim alten Einlauf des Steiner-Kanals zu erkennen. Wie die eingehenden Analysen der am 19. Juli 1949 entnommenen Proben zeigten, sind die Ablagerungen vorwiegend mineralischer Natur, es handelt sich also nicht um eigentlichen Abwasserschlamm, sondern um Flußschlamm mit nur geringen Mengen zersetzungsfähigen Stoffen. Einzelne der erhobenen Ablagerungsproben wurden auch auf ihre Fäulnisfähigkeit untersucht. Die Gasbildung war jedoch äußerst schwach. Der mikroskopische Befund war typisch für eine Lebensgemeinschaft in Ablagerungen aus eutrophierten Gewässern. Ein wichtiges Kennzeichen für das Vorhandensein zersetzlicher organischer Substanz ist das Auftreten von Tubificiden und roten Chironomidenlarven im Flußschlamm (H. Liebmann, *Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie*, München 1951). Besonders letztere, d. h. die Larven der roten Zuckmücke, waren in verschiedenen Ablagerungen nachweisbar, so daß sie etwas zersetzliches organisches Material einschließen. Andererseits sind diese Larven als Fischnahrung außerordentlich wichtig. Durch ihre Freßtätigkeit wird dem Schlamm ständig organische Substanz entzogen; sie tragen, wie die Tubificiden, dazu bei, den Flußschlamm porös zu machen und ihn zu mineralisieren. Auch das organische Material des Flußschlammes wird durch die biologische Selbstreinigung im Vorfluter erfaßt. Die Verhältnisse liegen jedoch insofern anders, als sich der aerobe Abbau nur auf die oberste Schicht der Ablagerung erstreckt, während in tieferen Schichten anaerobe Verhältnisse herrschen, die, wenn der Anteil an organischer Substanz wesentlich zunehmen sollte, mit der Zeit zu einer Quelle der Verunreinigung des Vorfluters werden könnten. Besonders nachteilig wäre das Auftreiben von Bodenschlamm im Sommer bei ansteigender Wassertemperatur auf 20 °C und höher. Die Gasbildung würde dann so intensiv, daß sie den faulenden Schlamm aufwirbelte, wodurch sich plötzlich ein starker chemischer Sauerstoffbedarf geltend machen würde, der aus dem Wasser gedeckt werden müßte. Wie Imhoff *(l.c.)* an verschiedenen Beispielen zeigte, wird dieser Bedarf bei Vorflutern mit reichlich Sauerstoff durch die Sauerstoffaufnahme aus der Wasseroberfläche rasch wieder gedeckt. Bei der jetzigen Beschaffenheit des Flußschlammes der Aare kann ein Sauerstoffbedarf der Ablagerungen bei der Aufstellung der gesamten Sauerstoffbilanz vernachlässigt werden. Eine Vermehrung des organischen Anteiles in den Ablagerungen ist im Laufe der Jahre oder Jahrzehnte allerdings nicht ausgeschlossen. Nach Imhoff *(l.c.)* läßt sich im engeren Staugebiet von Flüssen die Ablagerung von Bodenschlamm auch bei bester Abwasserreinigung nicht vermeiden, weil schon durch die Selbstreinigung im Vorfluter organischer, faulfähiger Schlamm entsteht, der sich mit den mineralischen Trübungen des Wassers absetzt. Solche Ablagerungen könnten sich auf die Lebensbedingungen der Fische ungünstig auswirken, wenn erstere den Sauerstoff des Vorfluters stark beanspruchen (Sierp, *l.c.*). Die Ablagerungen sind am größten unmittelbar vor dem Stauwehr, wo die Geschwindigkeit bei geschlossenen Schützen Null ist. Die Ablagerungen werden jedoch bei Hochwasser, wenn die Schützen des Wehres geöffnet werden, durch die starke Strömung unter den Schützen durch weggespült. Dadurch wird der Sauerstoffhaushalt einer gestauten Flußstrecke bedeutend entlastet.

# Neuzeitliche Feinstwaagen

Von Dr. A. Ebert, Ing.-Chemiker, Basel

La balance est une épreuve sûre qui ne saurait tromper.
A. L. Lavoisier (1743–1794)

Die beschaulichen Zeiten sind wohl vorüber, da der Chemiker geruhsam die Schwingungen des Zeigers vor der Skala der analytischen Waage verfolgte. Die Ursache hierzu ist aber nicht nur die Hast der heutigen Zeit, sondern das Verlangen, bei der Erreichung einer größtmöglichen Genauigkeit der Wägungen die menschliche Gesundheit und Leistungsfähigkeit durch die vereinfachte Handhabung der Geräte weitgehend zu schonen. Diese Forderungen besitzen ihre besondere Bedeutung für mikroanalytische und für Serienwägungen. Die Konstruktion der neuzeitlichen Feinstwaagen ist denn auch das Ergebnis einer verständnisvollen Zusammenarbeit von Waagebauern und Benutzern der Geräte.

Wir bringen nachfolgend Beschreibungen einiger solcher Waagen, die sich praktisch bewährt haben, in der Reihenfolge der Anfangsbuchstaben der herstellenden Firmen.

**Hartmann & Braun AG., Frankfurt a. M.** Die *Torsionswaagen* dieser Firma sind besonders zur raschen Gewichtsermittlung von Fasermaterialien aller Art, von Holzschliff- und Papierproben, von Glühlampenfäden, Fruchtsamen, dann auch für Aschebestimmungen, zu mikroskopischen Blutuntersuchungen, für die Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten u. dgl. vorgesehen.

Das Prinzip der Torsionswaagen ist aus Abb. 1 ersichtlich. An der drehbaren Achse *a*, welche sich in geschlif-

fenen Edelsteinlagern bewegt, sind die Feder *f* und der Waagebalken *w* mit dem Zeiger *g* befestigt. Das äußere Ende der Feder *f* ist mit dem Zeiger *m* verbunden und ebenso mit dem Hebel *h*. An der Achse *a* greifen somit zwei Drehmomente an: in der einen Drehrichtung dasjenige der am Waagebalken *w* hängenden Last, in der anderen Richtung das Drehmoment, das durch die Torsion der Feder *f* erzeugt wird.

Mit dem Zeiger *m* wird der Nullpunkt des Instrumentes festgelegt, z. B. in horizontaler Stellung. Der Balkenzeiger *g* gibt dann zwangsläufig den Nullpunkt an der Skala an, wobei die Feder *f* spannungsfrei wird. Wird nun am Haken des Waagebalkens *w* eine Wägeprobe angehängt, so muß der Hebelarm *h* entgegengesetzt dem Sinne des Uhrzeigers so lange gedreht werden, bis der Balkenzeiger *g* seine ursprüngliche Lage wieder einnimmt. Als Maß für das Gewicht der Wägeprobe dient somit die Federspannung.

An der Achse *a* ist ein (in der Abbildung sichtbares) Aluminiumblech befestigt, das sich im Felde eines permanenten Magneten befindet. Durch die Bewegung werden in dem Blech Wirbelströme induziert, die auf die Drehbewegung bremsend wirken. Dies ermöglicht die rasche Feststellung der Gewichte zu untersuchender Proben, was sich besonders bei Serienwägungen gleich schwerer Produkte angenehm bemerkbar macht.

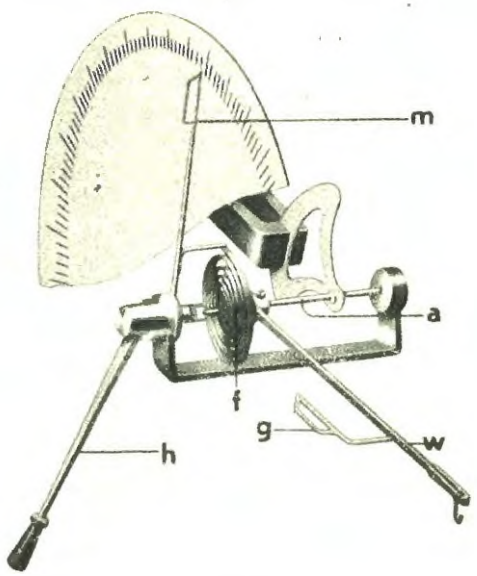



*Abb. 1.* Prinzip der Torsionswaage (Beschreibung im Text)

Der gegenseitige weite Abstand der Teilstriche an der Skala von ca. 0,5 mm erleichtert die Ablesung der Gewichte. Der Meßbereich der Torsionswaagen läßt sich in weiten Grenzen abstufen, wobei die Genauigkeit der empfindlichsten Waage rund + 0,01 mg beträgt. Sollen mehrere Meßbereiche erfaßt werden, wie z. B. von 0 bis 2500 mg und von 2500 bis 5000 mg, so wird die Torsionsfeder durch ein angehängtes Ausgleichsgewicht vorgespannt, das dem Endwert des unteren Meßbereiches entspricht. Man kann damit auch relativ hohe Gewichte mit einer großen Genauigkeit messen. Derselbe Zweck wird erreicht, wenn ein zweiter Waagebalken mit entgegengesetzter Wirkung angebracht wird, der ein festes Gegengewicht trägt. Dasselbe gleicht maximal 90% des Gesamtmeßbereiches aus, so daß nur das letzte Zehntel des gesuchten Gewichtes durch die Torsion der Feder ausgeglichen werden muß.

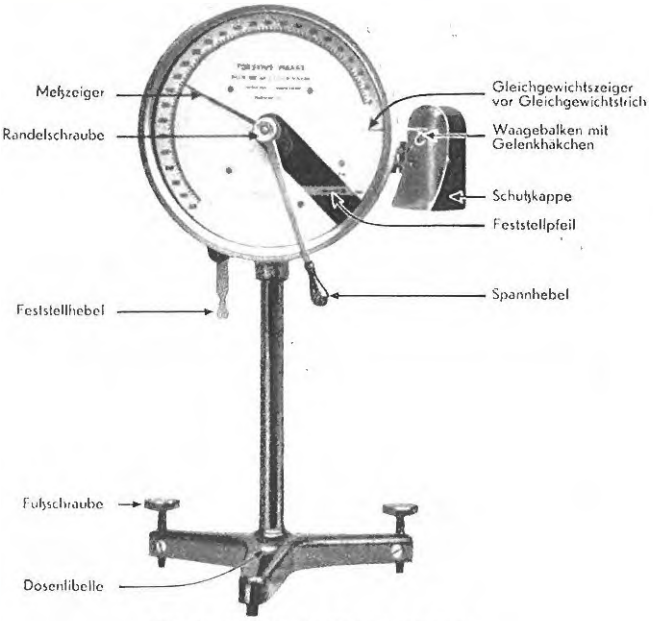



*Abb. 2.* Ansicht der Torsionswaage von Hartmann & Braun AG., Frankfurt a. M.

Das Wägegut wird auf geeignete Weise an dem in Abb. 2 sichtbaren Gelenkhäkchen befestigt, das durch einen gefensterten Schutzkasten vor störenden Luftströmungen bewahrt wird.

**Dr. Ing. Kurt Kirsch, Elektrofeinbau, Berlin-Charlottenburg.** Die elektrischen Feinstwaagen dieser Firma sind vorzugsweise für Wägungen im Milligrammbereiche bestimmt und werden in verschiedenen Typen bis zu einer Belastung von 300 mg hergestellt.

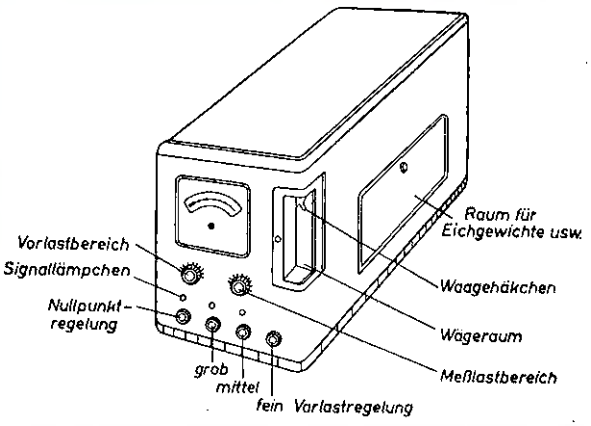



*Abb. 3.* Äußere Ansicht einer elektrischen Feinstwaage

Abb. 3 zeigt die äußere Ansicht einer solchen Waage. Für die Wägung wird am «Nullpunktregler» der Zeiger des Anzeigeinstrumentes auf den Nullpunkt eingestellt. Das Aufleuchten einer Signallampe meldet die Arbeitsbereitschaft der Waage. Das Wägegut wird direkt auf die Wägeschale gebracht oder auch an das Häkchen angehängt, das sich im Wägeraum befindet und gegen störende Luftströmungen durch die verschließbare Cellonfenstertüre gesichert ist. Das Gewicht der Wägeschale wird durch Bedienung des Drehknopfes «Vorlast» ausgeglichen. Erreicht das Gewicht des Wägegutes den eingeschalteten Meßbereich von z. B. 15 $\mu$mg bis 3 mg oder von 0,15 mg bis 30 mg, so kann das Resultat der Wägung sofort abgelesen werden. Ist der Ausschlag an der Skala zu klein, so wird ein kleinerer Meßbereich eingeschaltet durch die Bewegung des Knopfes «Meßlastbereich». Diese Handhabungen sind so einfach, daß sie nach kurzer Anleitung auch durch ungeschulte Hilfskräfte ausgeführt werden können.

Die Arbeitsweise der Waage ist aus der schematischen Darstellung der Abb. 4 ersichtlich. Zwischen den Polen des Dauermagneten 1 ist das drehbare System (Achse 2, Waagebalken 3, Spiegel 4 und Spule 5) angeordnet. Die Spule bewirkt bei dem über die Federn 6 erfolgenden Stromzufluß ein Drehmoment, das dem belasteten Waagebalken entgegengesetzt ist.

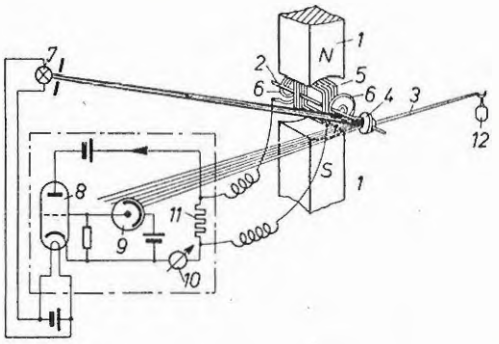



*Abb. 4.* Die Arbeitsweise der elektrischen Feinstwaage von Dr. Kinsen, Berlin

In der Ruhestellung wird ein von der Lichtquelle 7 kommender Lichtstrahl vom Spiegel 4 auf die Photozelle 9 geworfen. Diese liegt im Gitterkreis des Verstärkers 8 und erzeugt bei Vollbeleuchtung eine so hohe negative Gitterspannung, daß kein Anodenstrom fließt. Wird die Waage aber durch ein Gewicht 12 belastet, so bewegt sich das Drehsystem mit dem Spiegel 4; der Lichtstrahl wandert von der Photozelle 9 fort, und diese erzeugt zufolge der geringeren Belichtung eine niedrigere negative Vorspannung am Verstärkereingang, so daß ein Anodenstrom zustande kommt. Derselbe fließt über den Widerstand 11 und zum Teil über die Drehspule 5. Der Strom in der Spule erzeugt ein elektrisches Drehmoment, das dem mechanischen Drehmoment entgegenwirkt und das Meßwerk soweit zurückdreht, bis die beiden Kräfte im Gleichgewicht sind. Das Meßwerk nimmt nun eine neue Lage ein, die durch diejenige Photozellenbeleuchtung bestimmt wird, die den für den Gleichgewichtszustand erforderlichen Anodenstrom erzeugt. Dieser Strom stellt ein Maß für das angehängte Gewicht 12 dar und kann an dem Meßinstrument 10 abgelesen werden, das in Gewichtseinheiten geeicht ist. Die Waage erreicht in Sekundenbruchteilen den Gleichgewichtszustand und erlaubt damit die Ablesung. Der stufenweise umschaltbare Widerstand 11 dient der Eichung. Weder Stromschwankungen noch Alterserscheinungen der Verstärkerröhren beeinflussen die Meßgenauigkeit der Waage. Es ändert sich hierdurch lediglich der Arbeitswinkel der Spule 5 und damit die Photozellenbeleuchtung, damit der Gleichgewichtszustand wiederhergestellt wird.

Bei einer hohen Meßgenauigkeit sind Ablesungen bis zu fünf Stellen erreichbar. Da die Temperaturschwankungen korrigiert werden können, sind die Wägungen bei jeder beliebigen Raumtemperatur durchführbar. Unter Zuschaltung von entsprechenden Einrichtungen können Registrierwägungen ausgeführt werden. Ferner lassen sich physikalische und chemische Größenänderungen feststellen, die auf Gewichtsschwankungen zurückzuführen sind. Durch die Vereinigung der elektrischen Feinstwaage mit einem Quotientenmesser ist auf einfache Weise die Bestimmung von spezifischen Gewichten möglich.

**E. Mettler, Zürich,** baut seine verschiedenen Analysenwaagen nach dem Grundsatze einer robusten und einfachen Konstruktion bei höchstmöglicher Genauigkeit der Ergebnisse und unter tunlichster Ausschaltung von Fehlermöglichkeiten.

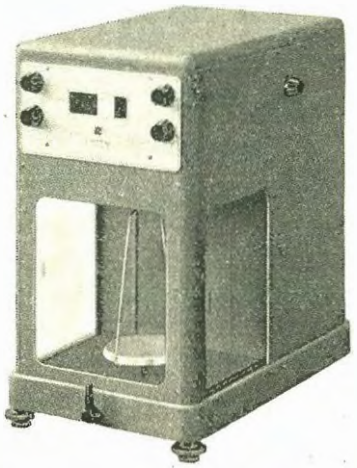


*Abb. 5.* Außenansicht einer Mettler-Waage

Abb. 5 zeigt die Außenansicht einer solchen Mettler-Waage im soliden Aluminiumgehäuse. Der leichtzugängliche, völlig abschließbare, helle Wägeraum weist eine einzige großdimensionierte Waageschale auf. Der Gewichtsatz aus antimagnetischem, rostfreiem Stahl ist im hinteren Teil des Gerätes untergebracht. Es erübrigt

sich somit das Auflegen der Gewichte von Hand, wodurch dieselben vor mechanischen Beschädigungen wie vor korrodierenden Einflüssen gesichert sind. Die konstante, gleichmäßige Belastung des Waagebalkens verunmöglicht dessen Durchbiegung, so daß eine ständig gleichbleibende Empfindlichkeit der Waage bis zur Maximalbelastung gewährleistet ist. Diese Maximalbelastung beträgt je nach der Waagentype 20 bis 200 g.

Die Schneiden und Pfannen bestehen aus synthetischem Saphir, der wesentlich härter ist als der für solche Zwecke vielfach verwendete Achat und somit einen geringeren Verschleiß aufweist.

Die wohldurchdachte Bauweise der Mettler-Waagen erlaubt es, die Wägungen in einer drei- bis viermal kürzeren Zeit durchzuführen, als es bei anderen Waagen möglich ist. Dabei beschränkt sich die Tätigkeit des Wägenden darauf, die an der Vorderseite der Waage angebrachten Knöpfe zu drehen und das Gewicht der Wägung an einer einzigen, in Augenhöhe befindlichen Skala abzulesen, wie Abb. 6 zeigt. Da eine fehlerhafte

Gewicht = 123,7306 g

*Abb. 6*

Handhabung der Waagen ausgeschlossen ist, können selbst ungelernte Hilfskräfte nach einer kurzen Instruktion die Wägungen ausführen.

In Abb. 7 ist das Prinzip der Mettler-Waagen schematisch dargestellt. Es darf noch darauf hingewiesen werden, daß der große optische Ablesebereich von 115 mg und die Genauigkeit von ± 0,1 mg bei den üblichen Waagetypen ebenso beachtliche Faktoren sind wie bei den Mikrowaagen, welche bei einer Belastbarkeit von 20 g einen optischen Bereich von 20 mg und eine Genauigkeit von ± 0,02 mg aufweisen.

Diese höchstmögliche Genauigkeit besitzt ihre ganz besondere Bedeutung, wenn kleinste Mengen von Substanzen gewogen werden sollen. Man erreicht das einwandfreie Resultat durch die Ausführung einer Differenzwägung innerhalb des optischen Bereiches. Sie kann ohne Betätigung des Gewichtsmechanismus durch zwei Wägungen mit dem gleichen Zählwerkstand ausgeführt werden, wobei auch die möglichen kleinen Fehler der Gewichte eliminiert werden.

**L. Oertling, Ltd., London.** Auf einer mehr als hundert Jahre zurückreichenden Erfahrung im Waagenbau fußend, hat die Firma ihre Geräte den Anforderungen der Praxis angepaßt. Die Entwicklung der Oertling-Waagen findet ihren Niederschlag in den Analysenwaagen Nr. 52 FM und Nr. 62 FM. Bei einer Tragfähigkeit der beiden Waageschalen von je 200 g lassen sich bei dem Modell Nr. 52 FM zwischen 0 und 0,1 g Reitergewichte im Totalbetrag von 0,1 g auf den rechten Arm des Waagebalkens auflegen. Das Modell Nr. 62 FM (Abb. 8) erlaubt im Gebiete von 0 bis 0,01 g eine Reiterbelastung bis zu 1 g. In beiden Fällen erfolgt die Auflage der Reiter von außen ohne Öffnen der Türen.

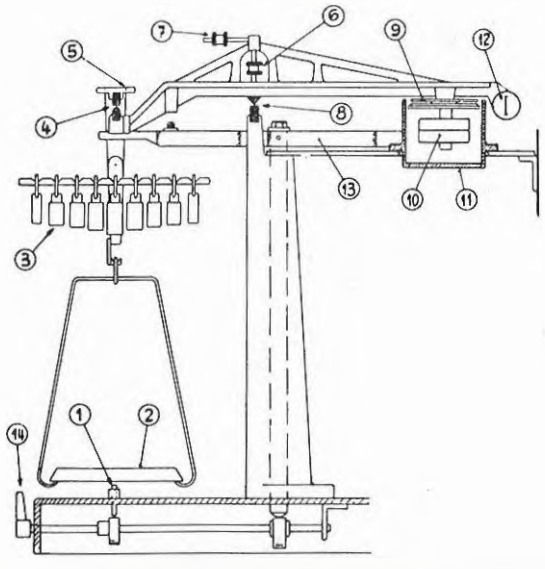



*Abb. 7.* Schema der Mettler-Waagen

1 Schalenbremse, 2 Waagschale, 3 Gewichtsatz, 4 Saphirschneide, 5 Tragplättchen für Gewichte und Gehänge, 6 Justiergewicht (Empfindlichkeit), 7 Justiergewicht (Nullpunkteinstellung), 8 Saphirschneide (Hauptlager), 9 Scheibensatz (Feuchtigkeitsausgleich), 10 Festes Gegengewicht, 11 Luftdämpfer, 12 Optische Skala, 13 Abhebevorrichtung, 14 Arretierhebel

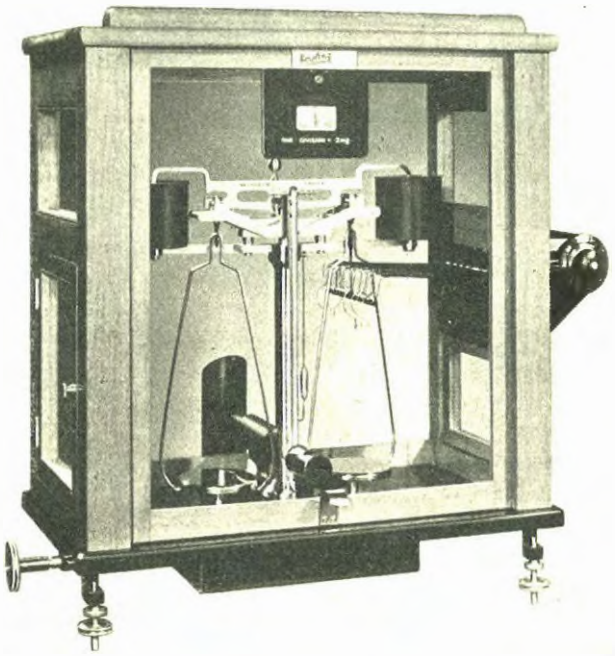


*Abb. 8.* Oertling-Waage, Modell Nr. 62 FM

Die Gewichtsangabe wird mit einer Empfindlichkeit von 0,2 mg pro Teilung auf eine in Augenhöhe befindliche Skala übertragen. Hierzu dient ein prismatischer Reflektor, der am Ende des Zeigers angebracht ist. Die Skala des Modells Nr. 52 FM weist 500 Teilstriche mit Fünfernumerierung und einer beidseitigen «Reserve» von 5 Strichen auf, was dem Betrag von 0 bis 0,1 g entspricht. Demgegenüber ist das Modell Nr. 62 FM mit einer Skalenteilung von 50 Strichen versehen (plus beidseitiger «Reserve»), entsprechend einem Gewicht von 0 bis 0,01 g in Zehnerteilung. Der Abstand der Teilstriche beläuft sich auf 1,5 mm.

Eine weitere Verfeinerung im Waagenbau bilden die Oertling-Mikrowaagen, von welchen das Modell Nr. 141 in Abb. 9 zu sehen ist. Bei einer Tragfähigkeit von 30 g pro Schale weist die Waage eine Empfindlichkeit von 0,01 mg auf. Der Balken ist bei diesem Modell durch eine Glasscheibe vom unteren Wägeraum abgetrennt, was zur Schonung von Balken und Gewichten besonders dann wichtig ist, wenn korrodierende Substanzen abgewogen werden müssen. Die Projektionslampe für das optische System befindet sich außerhalb des Wägekastens, und der Lichtstrahl wird durch ein Calorex-

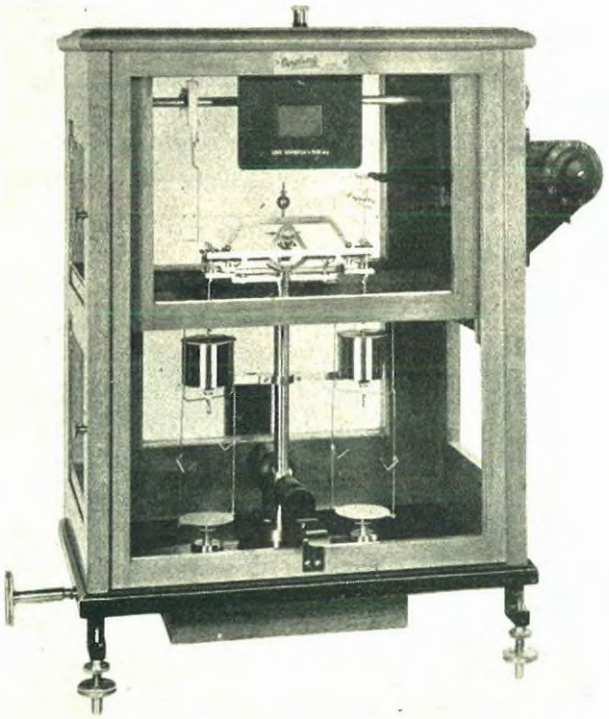


*Abb. 9.* Die Oertling-Mikrowaage Nr. 141

fenster auf die Skala geworfen. Ein Wärmeeinfluß durch die Beleuchtung auf das Wägesystem ist dergestalt ausgeschlossen.

Der Waagebalken ist mit Korundschneiden versehen und besteht, ebenso wie die Grammbruchteilgewichte, aus einer Chromnickellegierung. In ihrer weiteren Ausstattung entsprechen die Oertling-Waagen den Anforderungen der Neuzeit in weitestem Ausmaße.

S.A.D.A.M.E.L. (Société Anonyme des Appareils de Mesure et de Laboratoire, La Chaux-de-Fonds). Die Funktion von *Thermowaagen* besteht darin, Veränderungen chemischer Substanzen, wie z. B. die Oxydation von Metallen, die Dehydratation wasserhaltiger Salze, von Fasern u. dgl., unter dem Einfluß der Temperatur während verschiedenen Zeiten fortlaufend festzustellen.

Bei den Thermowaagen dieser Firma (System CHEVENARD) ist, in Abweichung von anderen Konstruktionen, die Heizvorrichtung *über* der Waage angeordnet, so daß störende Wärmeströmungen beseitigt sind. Weitere Einzelheiten über den Bau der Thermowaage (System CHEVENARD) läßt Abb. 10 erkennen. Der kreuzförmige Waage-

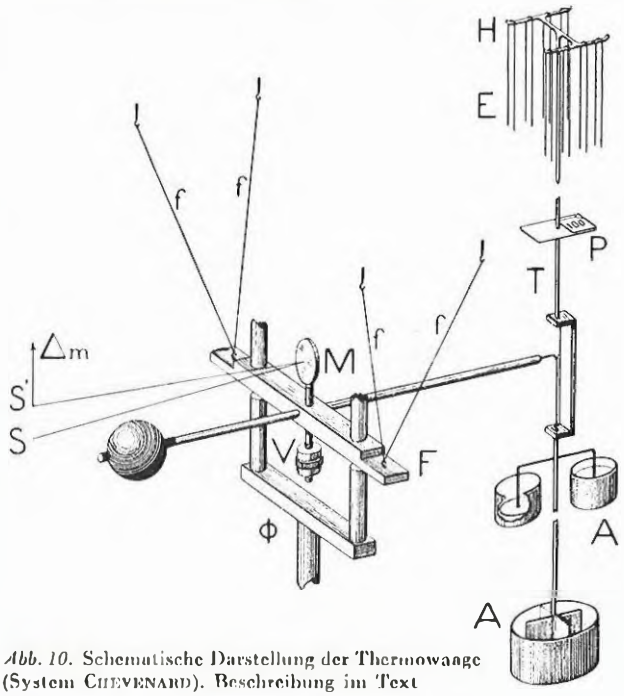



*Abb. 10.* Schematische Darstellung der Thermowaage (System CHEVENARD). Beschreibung im Text

balken *F* ist an den Wolframdrähten *f* von 0,05 mm Durchmesser aufgehängt. Auf diese Weise wird nicht nur die Reibung von Schneiden auf Lagern vermieden, sondern auch eine unveränderlich horizontale Lage des Waagebalkens sichergestellt, der aus Invar, dem gegen Wärmeeinflüsse weitgehend unempfindlichen Material, besteht. Am kürzeren Ende des ungleicharmigen Waagebalkens ist ein feststellbares Gewicht (in der Skizze als Kugel dargestellt) angebracht. Der längere Arm steht über zwei Wolframdrähte mit der ausbalancierten Achse und dem Träger *T* in Verbindung, der seinerseits den gabelförmigen Halter *H* aufweist. Dieser Halter dient zur Aufhängung von drahtförmigen Versuchsstücken *E*, während auf der Schale *P* pulverisierte Materialien untergebracht werden können. Träger und Halter bestehen aus Siliciumguß; die Schale kann aus demselben Material oder aus Alundum bzw. aus Platin angefertigt werden.

Der Oberteil des Trägers *T*, einschließlich dem Halter *H* und der Schale *P*, wird für die Durchführung der Untersuchungen in einen (nicht gezeichneten) Wider-

standsofen eingeführt, wobei die Dämpfer *A* dafür sorgen, daß das System vor pendelnden Bewegungen und vor der Berührung mit den Wandungen des Ofens bewahrt wird.

Jede Veränderung der Maße *Am* bedingt die Verschiebung eines durch den Konkavspiegel *M* projizierten Punktes *S* nach *S'*. Diese Bewegungen des Lichtpunktes werden auf dem lichtempfindlichen Papier eines Thermographen als Kurve aufgezeichnet. Ein Gewicht von 100 mg, das beispielsweise zum Eichen des Gerätes auf die Schale *P* aufgelegt wird, bewirkt einen Ausschlag von 50–60 mm. Es lassen sich somit unter Verwendung der üblichen Thermographen mit der Thermowaage Gewichtsunterschiede bis zu 400 mg graphisch festhalten. Die Prüflinge dürfen ein Gewicht von 100 mg bis zu 10 g besitzen. Während den vorbereitenden Arbeiten wird die Waage von der beweglichen Gabel $\phi$ in ihrer Grundstellung festgehalten. Mit einem Thermostaten können im Ofen Temperaturen bis zu 1050 °C mit einer Genauigkeit von ± 1 Grad einreguliert werden.

Die Versuche lassen sich in zweckentsprechender Weise bei Anwesenheit von Luft, von Gasen oder Dämpfen durchführen, wobei Abdeckungen dafür sorgen, daß die Temperatur in den gewünschten Grenzen konstant gehalten wird. Abb. 11 zeigt die Ansicht einer solchen Thermowaage von außen.

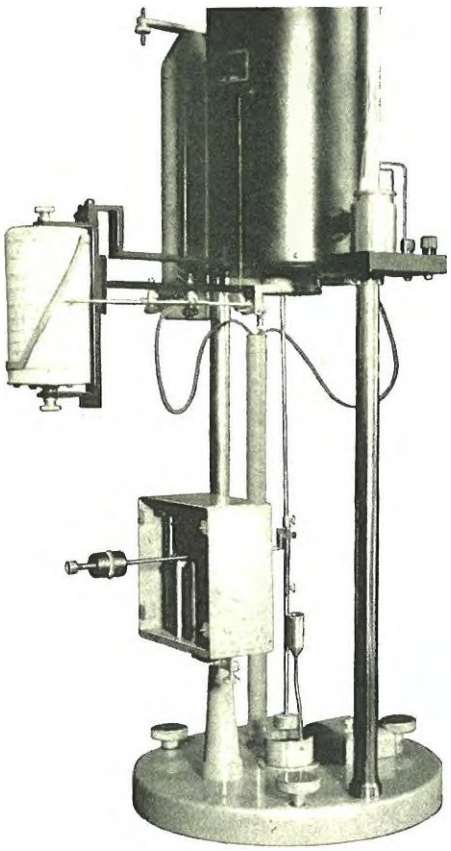


*Abb. 11.* Außenansicht einer Thermowaage der S.A.D.A.M.E.L.

**Sartorius-Werke AG., Göttingen.** Abweichend von der üblichen Kastenform hat diese Firma für ihre *Selecta-Waagen* eine zylindrische Form gewählt (Abb. 12). Das

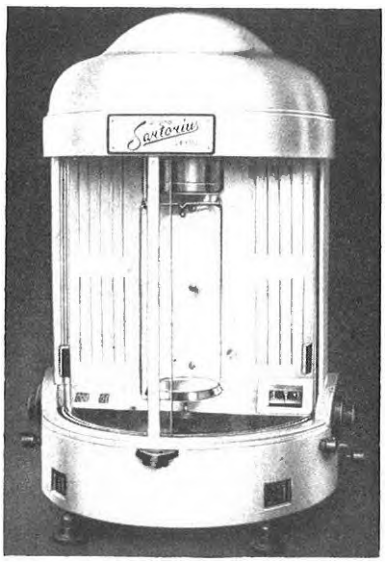



*Abb. 12.* Die «Sartorius-Selecta» fällt durch ihre zylindrische Form angenehm auf

bedeutet nicht nur ein Zugeständnis an den modernen Geschmack, sondern es sollen damit auch wesentliche wägetechnische Vorteile erzielt werden. Das runde Leichtmetallgehäuse mit Glasschiebetüren ermöglicht eine gute Raumausnützung, es schirmt die äußeren Strahlungseinflüsse ab und verhindert die störenden Luftströmungen beim Bewegen der üblichen Klapptüren.

Das Innere der Selecta-Waagen ist in drei Kammern geteilt, von denen die eine die Lastschale, die zweite den Gewichtsteil und die dritte den Waagebalken enthält, der hierdurch gegen äußere Einflüsse noch besonders geschützt ist. Das Gehäuse läßt sich leicht von der Grundplatte abheben, wodurch alle Teile der Waage leicht zugänglich werden (Abb. 13).

Die Selecta-Waagen werden in drei Modellen hergestellt, deren Charakteristiken sich aus der folgenden Tabelle ergeben:

| Modell | Tragkraft in Gramm | Ablesegenauigkeit in mg | Ablesegenauigkeit pro Skalenteilstrich | Automatisches Zählwerk bis | Projektionsskala in mg |
|---|---|---|---|---|---|
| Standard . | 200 | $^1/_{10}$ | $^2/_{10}$ | 199,9 g | 0–10 |
| Rapid . . | 200 | | 1 * | 199,9 g | 0–100 |
| Semi-Mikro | 100 | | $^1/_{10}$ ** | 99,9 g | 0–10 |

* Mit Nonius $^1/_{10}$, ** mit Nonius $^1/_{100}$

Das Standard-Modell stellt eine bewährte Analysenwaage dar, das Modell Rapid mit verstärkter Luftdämpfung ist besonders für Serienwägungen geeignet

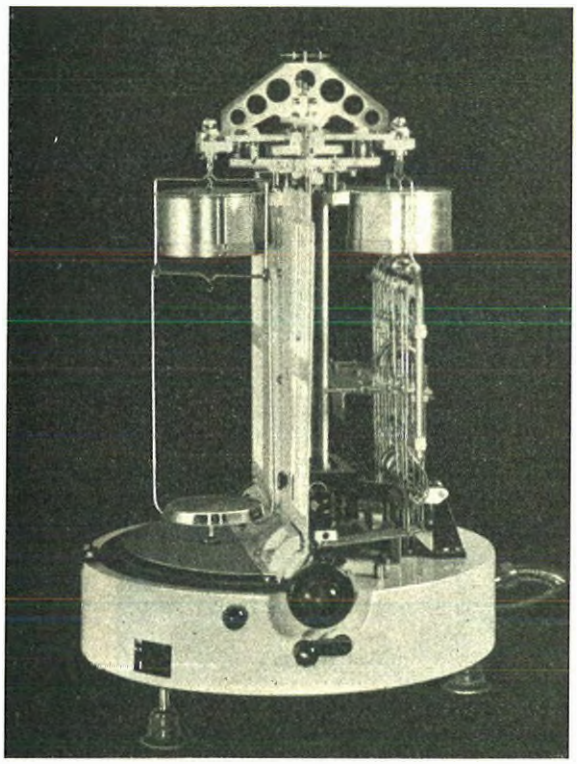


*Abb. 13.* Nach Abnahme des Gehäuses sind alle Teile der Waage leicht zugänglich

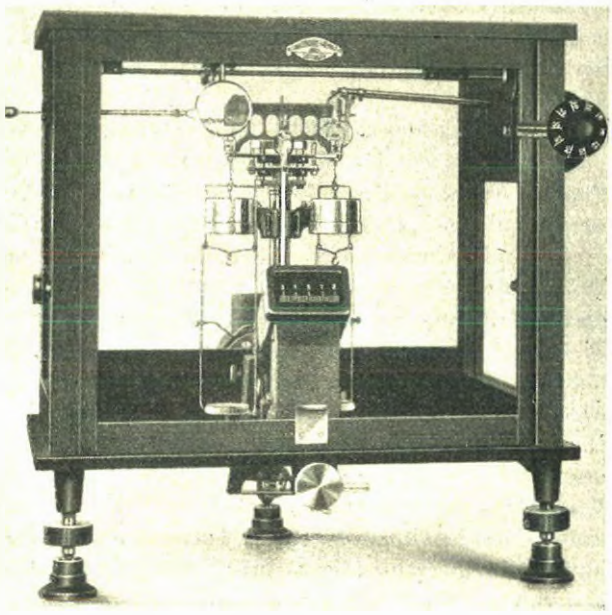


*Abb. 14.* Die neue Mikro-Analysenwaage MDP 4 der Sartorius-Werke

und das Semi-Mikromodell für Halbmikroanalysen. Alle Selecta-Waagen sind mit Achatschneiden, Kreisbogenarretierung und vollautomatischer Gewichtsauflage versehen.

Die *Mikro-Analysenwaage MDP 4* von konservativer Form (Abb. 14) soll die höchstmögliche Genauigkeit erreichen lassen. Ihre besonderen Vorzüge sind: Bruchgrammauflage und Reiterverschiebung von außen; Ablesegenauigkeit 0,005 mg, mit Nonius auf 0,001 mg; Beleuchtungseinrichtung mit automatischem Quecksilberschalter und Transformer, um nur die wichtigsten Besonderheiten zu nennen. Selbstredend ist auch diese Waage mit korrosionsbeständigen Metallteilen, Achatpfannen bzw. -schneiden und Luftdämpfung ausgestattet.

Wegen der hohen Anforderungen an dieses Gerät werden die Waagen vor dem Verlassen des Werkes zunächst im Klimaraum auf Temperatur- und Feuchtigkeitseinflüsse sowie Streufehler sorgfältig geprüft. Diese Kontrolle ist insofern von Bedeutung, als schon Temperaturunterschiede von nur 0,1 °C zwischen den beiden Hälften des Waagebalkens bei einer Belastung von 100 g Fehler von etwa 0,2 mg verursachen können.

## Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. T. Reichstein, Basel, wurde zum Mitglied der «Royal Society» (London) gewählt.

Prof. Dr. Th. Posternak, derzeitiger Inhaber des Lehrstuhls für Pharmazie an der Universität Basel, wurde zum ordentlichen Professor für Biochemie und organische Chemie an der Universität Genf ernannt.

Dr. phil. P. Bourgeois, Direktor der Schweizerischen Landesbibliothek, wurde zum Präsidenten der schweizerischen Unesco-Kommission ernannt.

Zu *Ehrenmitgliedern der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* wurden ernannt: Prof. C. K. Ingold vom «University College», London, Prof. J. Timmermans von der «Université libre de Bruxelles», Prof. K. Freudenberg von der Universität Heidelberg.

Zu *Ehrenmitgliedern der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie* wurden ernannt: Dr. P. Vollenweider, Direktor des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, Bern, und Dr. E. Truninger, ehemaliger Direktor der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt, Liebefeld-Bern.

*Le Rassemblement Européen des Arts Chimiques 1953* se tiendra à Paris, du 18 au 29 juin 1953. Il sera organisé sous les auspices de la Société de Chimie Industrielle. De nombreuses sociétés savantes et groupements scientifiques y participeront. A la date due 1er septembre 1952, il est possible d'indiquer que, dans le cadre de ce Rassemblement Européen, auront lieu le XXVIe Congrès International de Chimie Industrielle, la IIe Session de Génie Chimique, le 1er Congrès International de la Corrosion, le VIIe Congrès International d'Esthétique et de Cosmétologie, ainsi que des Journées, intéressant notamment la Mesure, le Contrôle et la Régulation, l'Analyse et les Essais, les Peintures, Pigments et Vernis, les Matières plastiques, le Caoutchouc, les Corps gras, les Parfums naturels et synthétiques. – Dans le cadre de ce Rassemblement auront lieu le IIe Salon de la Chimie et la VIIIe Exposition de Matériel de Laboratoire et d'Appareils de Contrôle Industriel. Le Salon a

pour but de donner aux fabricants et utilisateurs d'appareils et de produits chimiques l'occasion d'échanger les fruits de leur expérience et de favoriser ainsi le développement scientifique, technique et industriel de la Chimie. Il permettra de faire le point de la production mondiale en matériel, en matières premières, en produits purs et produits industriels, d'informer les techniciens et le grand public des découvertes et perfectionnements nouveaux. Le Commissariat général du Salon invite, en conséquence, les exposants à mettre en vedette leurs meilleures créations, leurs pièces maîtresses, à presenter leurs dernières réalisations, leurs prototypes, ainsi que les résultats de leurs plus récentes recherches. Il leur est recommandé de présenter, au Salon même, leur programme industriel pour 1953/1954. Les plans, le règlement, les conditions d'admission au Salon et tous les détails d'organisation seront communiqués sur demande par le Commissariat général: 28, Rue Saint-Dominique, Paris 7e.

## Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

### Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung in Bern, 23. und 24. August 1952

R. SIGNER (Bern), *Eine einfache Gegenstromextraktionsapparatur*

Es wird eine Apparatur zur Zerlegung eines Stoffgemisches mit zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen beschrieben und im Betrieb gezeigt. Die Phasen durchlaufen eine lange Reihe nebeneinanderliegender Kammern. Das Gemisch wird wie üblich in eine mittlere Kammer fortlaufend eingeführt und durch die beiden Ströme kontinuierlich in zwei Fraktionen zerlegt.

Bei den früher beschriebenen Apparaten[1] wird durch Rührvorrichtungen die eine Phase in der andern fein zerteilt zwecks rascher Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes der gelösten Stoffe. Die neue Apparatur nützt die Beobachtung aus, daß eine genügend rasche Gleichgewichtseinstellung auch ohne Zerteilung der einen Phase in der andern erzielt werden kann. Man hat nur dafür zu sorgen, daß die durch den Dichteunterschied der Phasen sich ausbildende Grenzfläche dauernd in angemessener Bewegung gehalten wird. Hiezu ist in jeder Kammer eine langsam laufende Scheibe angebracht, die in beide Phasen taucht. Das Vermeiden der Zerteilung der Phasen ineinander macht die in den meisten früher beschriebenen Apparaten nötigen Entmischungskammern überflüssig, wodurch die Konstruktion des Gegenstromextraktors besonders vereinfacht wird.

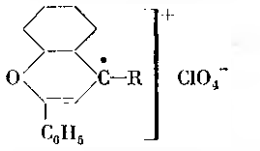
Autoreferat

[1] Vgl. beispielsweise P. ROMETSCH, Helv. Chim. Acta *33*, 196 (1951).

E. PIETSCH (Clausthal-Zellerfeld), *Das Gmelin-Institut für anorganische Chemie und seine Dokumentationsaufgaben.* Das ausführliche Referat erscheint gesondert in der Chimia.

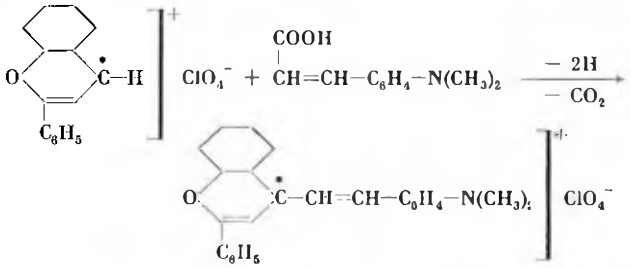
R. WIZINGER (Basel), *Zur Kenntnis der Pyrylocyanine*

Wie auf der Sommertagung in Luzern am 29. September 1951 (s. Chimia *6*, 16, 1952) mitgeteilt worden ist, bilden sich Flavyliumsalze des Typus

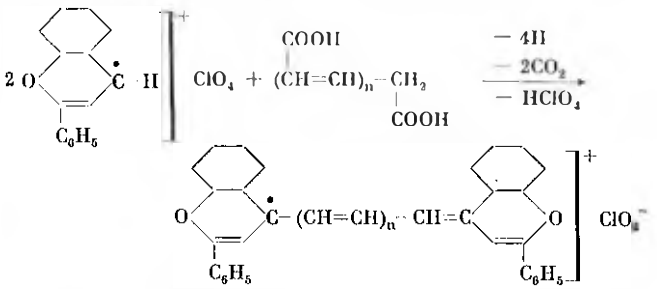


$R = -C_6H_4-N(CH_3)_2$; $-CH=CH-C_6H_4-N(CH_3)_2$; $-CH=C(Aryl)_2$

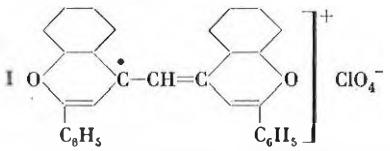
sehr leicht bei der Einwirkung von Flavyliumperchlorat auf Dimethylanilin, Diaryläthylene, Dimethylaminozimtsäure u.a. gut kondensierende Komponenten. Dabei findet selbsttätige Dehydrierung, eventuell auch Decarboxylierung, statt, z. B.:



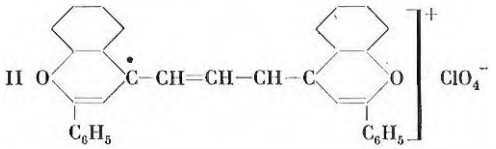
Gemeinsam mit H. VON TOBEL wurde nun festgestellt, daß aus Säuren der allgemeinen Formel $HOOC-CH_2-(CH=CH)_n-COOH$ und zwei Mol Flavyliumperchlorat unter Abspaltung von 4H und $2CO_2$ symmetrische Flavylocyanine entstehen:



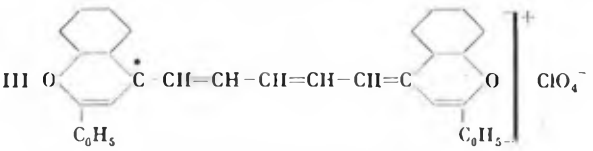
Es wurden erhalten:



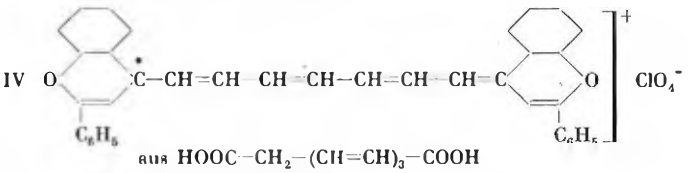
aus $HOOC-CH_2-COOH$ (n = 0)
blau $\lambda_{max.}$ 600 mμ



aus $HOOC-CH_2-CH=CH-COOH$
blaugrün $\lambda_{max.}$ 705 mμ



aus $HOOC-CH_2-(CH=CH)_2-COOH$
grasgrün $\lambda_{max.}$ 812 mμ



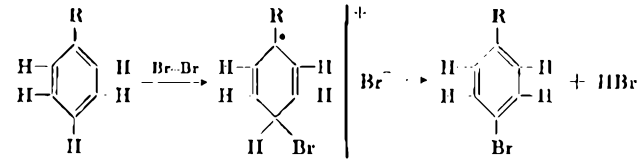
aus $HOOC-CH_2-(CH=CH)_3-COOH$
blaßgrün $\lambda_{max.}$ 922 mμ

Das Monomethin I ist auch aus 4-Methylflavyliumsalz und Flavon sowie aus 4-Methylflavyliumsalz und Flavyliumsalz unter Dehydrierung erhalten worden. Das Trimethin III läßt sich aus 4-Methylflavyliumsalz und Orthoameisensäureester darstellen.

Autoreferat

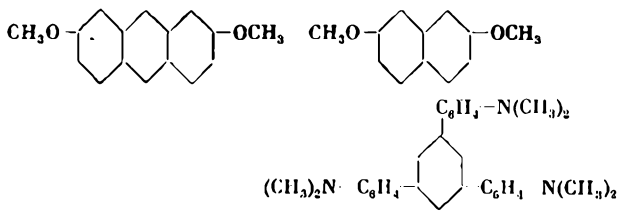
R. WIZINGER (Basel), *Über den Mechanismus der Substitutionsreaktionen am Benzolring*

Auf Grund von Untersuchungen an $\alpha,\alpha$-Diaryläthylenen war vom Vortragenden schon 1925 die Anschauung entwickelt worden, daß auch bei den Substitutionsreaktionen am Benzolring sich zuerst salzartige Additionsprodukte bilden dürften, z. B.[1]:



(Carbeniumgrenzform) R = Substituent erster Ordnung

Auch H. MEERWEIN hatte 1925 die gleiche Ansicht ausgesprochen[2]. Durch neuere reaktionskinetische Messungen verschiedener Autoren ist die Richtigkeit dieser Theorie bestätigt worden. Während bei den Diaryläthylenen die salzartigen Additionsprodukte durch ihre intensive Farbe auffallen und sich zum Teil sogar isolieren lassen, hat man sie bei aromatischen Ringsystemen noch nicht einwandfrei beobachten können. Dies ist nunmehr in Zusammenarbeit mit N. DEMINOK bei folgenden Verbindungen gelungen:



Alle drei Präparate geben mit Bromdampf intensive Farbreaktionen, dann tritt mehr oder weniger rasch Aufhellung ein unter Bildung von Substitutionsprodukten. Beim 2,7-Dimethoxyanthracen findet zunächst Substitution in Mesostellung (sehr wahrscheinlich in 9) statt. Die Untersuchung wird fortgesetzt. Autoreferat

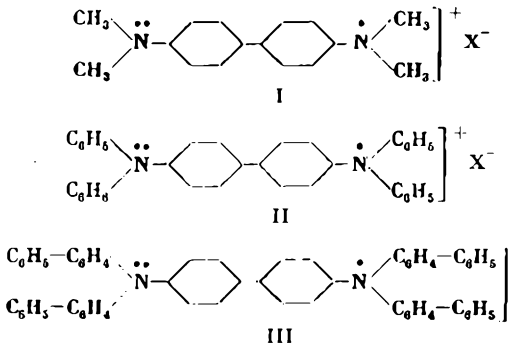
[1] Siehe hierzu z. B.: Ann. Chem. *461*, 136 (1928); J. prakt. Chem. [2] *154*, 1–39 (1939).

[2] Angew. Chem. *38*, 816 (1925).

R. WIZINGER (Basel), *Über Farben zweiter Ordnung*

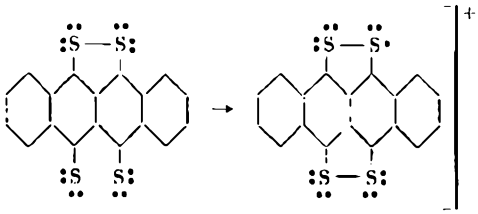
Auf Grund von Beobachtungen an «merichinoiden» Farbstoffen (Radikalsalzen) aus Benzidinderivaten stellte J. PICCARD 1913[1] die interessante Hypothese der «Absorptionsfarben zweiter Ordnung» auf. Diese sollten dann auftreten, wenn eine homologe Reihe farbiger Verbindungen die gewöhnliche Reihenfolge der Farben schon einmal durchlaufen habe und nun noch weitere bathochrom wirkende Gruppen eingeführt würden. Da damals befriedigende Ultrarotmessungen sich noch nicht durchführen ließen, stand der endgültige Beweis für diese Hypothese noch aus.

Gemeinsam mit M. ERTAMAN wurden die wichtigsten PICCARDschen Benzidiniumsalze erneut untersucht. Es ergab sich, daß das gelbgrüne Tetramethylbenzidiniumsalz I einen Übergangstyp darstellt. Es zeigt eine kurzwellige steile Bande mit $\lambda_{max.}$ 472 m$\mu$ und außerdem eine langwellige sehr breite Bande, welche im Rot ansteigt und bei 1010 m$\mu$ ihr Hauptmaximum erreicht. Beim orangegelben Tetraphenylbenzidiniumsalz II ist ebenfalls eine kurzwellige steile Bande vorhanden, die breite langwellige Bande ist aber praktisch vollständig ins Ultrarot vorgerückt; das Maximum befindet sich bei etwa 1200 m$\mu$. Hier liegt, wie PICCARD annahm, tatsächlich ein Orangegelb zweiter Ordnung vor. Auch das bläuliche Rot des Tetrabiphenylylbenzidiniumsalzes III ist eine Farbe zweiter Ordnung, doch war hier eine genaue Messung der Ultrarotbande nicht möglich wegen der Unbeständigkeit des Farbsalzes und der Unempfindlichkeit des BECKMANschen Spektrophotometers in dem in Frage kommenden Gebiet:



Beim in Lösung grüngelben Nitrosodimethylanilin glaubte seinerzeit HARTLEY, photographisch eine vom äußersten Rot ins Ultrarot reichende Bande festgestellt zu haben. Daraus zog J. PICCARD (1918) den Schluß, daß beim orangegelben p-Nitrosotriphenylamin die den Grünstich verursachende Bande ganz im Ultrarot verschwunden sei und ein Orangegelb zweiter Ordnung vorliege. Vorher schon (1913) hatte FR. STRAUSS geglaubt, das grünstichige Gelb des p-Nitrosodiphenylamins als Farbe zweiter Ordnung ansprechen zu dürfen. Hier liegt ein begreiflicher Irrtum vor. Das Plattenmaterial HARTLEYS war im langwelligen Gebiet nicht hinreichend sensibilisiert. Nitrosodimethylanilin besitzt (in Alkohol) eine steile kurzwellige Bande (log $\varepsilon$ = 4,40 bei $\lambda_{max.}$ 420 m$\mu$) und eine sehr schwache flache Bande im Rot (log $\varepsilon$ = 1,57 bei $\lambda_{max.}$ 670 m$\mu$). Beim Nitrosodiphenyl- und -triphenylamin erscheinen beide Banden nur geringfügig nach längeren Wellen (höchstens 30 m$\mu$) verschoben.

Ein recht beständiges Blaurot zweiter Ordnung wurde ermittelt bei dem uns von CH. MARSCHALK zur Verfügung gestellten Radikal IV, welches durch saure Oxydation des grünen Tetrathiotetrazens entsteht:

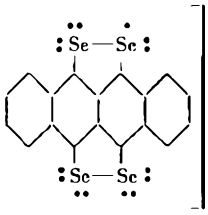


grün blaurot

Da in wäßriger Lösung die Wasserbande bei 1,4 $\mu$ störte, wurden die Messungen in $D_2O$ und in Methanol in dünner Schicht auf der mit Bolometer registrierenden Ultrarotapparatur von Herrn Prof. R. MECKE in Freiburg i. Br. durchgeführt.

Das Hauptmaximum im Sichtbaren liegt bei 573 m$\mu$, dasjenige im Ultrarot bei rund 1260 m$\mu$!

Mit der Untersuchung des blauen Radikalsalzes V aus Tetraselenotetrazen sind wir beschäftigt.

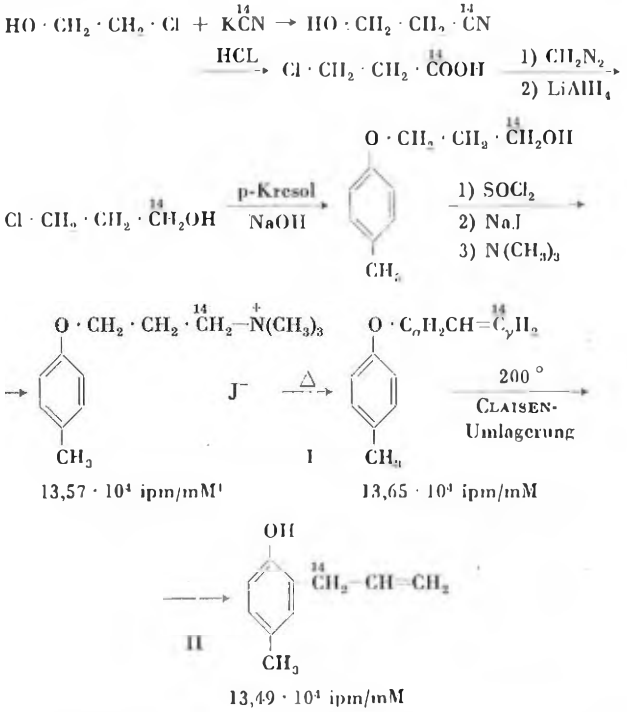


Autoreferat

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. *46*, 1843 (1913).

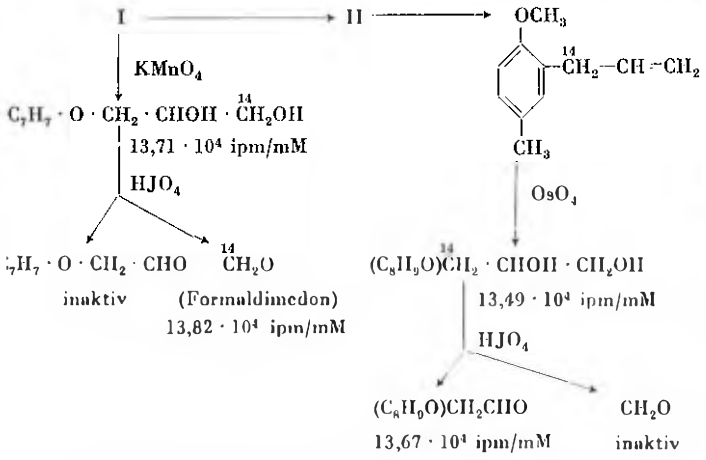
H. SCHMID und K. SCHMID (Zürich), *Zur Kenntnis der Claisen-Umlagerung*

Im Bestreben, die Basis für theoretische Vorstellungen über den Verlauf der o-CLAISEN-Umlagerung zu sichern, wurden Experimente mit radioaktiv indiziertem p-Kresyl-allyläther (I) ausgeführt. Die Synthese dieses Stoffes nahm den folgenden, von radioaktivem Kaliumcyanid ausgehenden Weg:

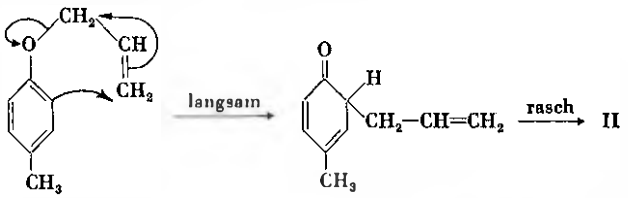



1. Bei der Umlagerung eines äquimolekularen Gemisches von I ($k_{200°} = 7{,}7 \cdot 10^{-5}$; $s^{-1}$) und p-Acetylphenyl-allyläther ($k_{200°} = 4{,}2 \cdot 10^{-5}$; $s^{-1}$) resultierte ein 3-[3′-Acetyl-6′-oxy-phenyl]-propen (1), das nur 0,007% der Radioaktivität von I besaß. Die CLAISEN-Umlagerung verläuft somit zu mehr als 99% intramolekular, mit anderen Worten: der einzig wichtige Mechanismus dieser Umlagerung ist *intra*molekular.

2. Die Umlagerung verläuft auch bei Allyläthern mit symmetrischem Allylrest (I), in dem Substituenten fehlen, die reaktionsmitbestimmend sein könnten, vollständig und ausschließlich unter gleichzeitiger Allylumlagerung. Dies folgt aus den untenstehenden Abbaureaktionen:




Diese Resultate lassen sich am besten verstehen, wenn für die o-CLAISEN-Umlagerung ein schon früher diskutierter *quasi*-zyklischer Zwischenzustand angenommen wird. Die Lösung der O–$C_\alpha$-Bindung und die Knüpfung der Ar–$C_\gamma$ Bindung müssen jedenfalls in einem Schritt erfolgen:




Wir danken Herrn Prof. P. KARRER und der Schweizerischen Studienkommission für Atomenergie bestens für die gewährte Hilfe. Autoreferat

[1] Impulse pro Min. pro Millimol; in Form von $BaCO_3$ gezählt.

A. ROTHEN (New York), *Interaction des enzymes protéolytiques avec des films de protéine*

En 1945 nos premiers résultats expérimentaux montraient qu'il fallait supposer que l'interaction entre films d'antigène d'une part et molécules d'anticorps ou d'enzymes d'autre part, s'étendait spatialement à des distances de l'ordre d'une centaine d'Ångströms.

Il fut démontré que lorsque les molécules réagissant étaient séparées par un écran de plastique, l'épaisseur de celui-ci, nécessaire pour empêcher toute interaction, était une fonction du nombre de couches antigéniques, de leur mode de déposition et du *p*H du milieu à la surface duquel les couches avaient été formées. L'épaisseur minimum protectrice de l'écran pouvait varier du 30 Å à plus de 1300 Å suivant les conditions. Il fallait aussi conclure que l'orientation des molécules d'antigène jouait un rôle prépondérant sur la distance à laquelle une interaction avait lieu.

Théoriquement un champ magnétique devrait pouvoir modifier l'orientation des couches antigéniques et nos résultats expérimentaux confirment cette possibilité. Lorsqu'on place une plaque recouverte de couches d'albumine de bœuf dans une champ magnétique ayant les lignes de force parallèles à la surface de la plaque, on observe que l'action de la trypsine à travers l'écran est fortement diminuée aussi que le montre la table 1.

*Table 1*

| Couches d'albumine sur plaques chromées | Epaisseur de l'écran formvar en Å | Champ magnétique GAUSS | Trypsine sans champ | Anticorps adsorbés après dissolution de l'écran Å |
|---|---|---|---|---|
| ov↓↑ bov(↓↑)$_3$ | 100 | 0 | 0 | 180 |
| | 100 | 0 | 3′ | 80 |
| | 100 | <5000 | 3′ | 150 |
| ov↓↑ bov(↓↑)$_3$ | 70 | 0 | 3′ | 3 |
| | 70 | <500 | 3′ | 70 |

Les abréviations ov et bov signifient ovalbumine et albumine de bœuf respectivement. Une flèche ↓ indique une couche transférée par immersion et une flèche ↑ une couche transférée par émersion.

On peut démontrer que le champ opère bien sur les films d'antigène et non sur l'écran ou la trypsine, car une fois orientées les couches restent orientées assez longtemps après la suppression du champ.

Comment doit-on considérer cette interaction à distance entre enzyme et protéine du substrat? Il s'agit probablement d'une interaction de modes de vibration. L'anisotropie diamagnétique des couches de protéines révélée par nos expériences est en harmonie avec l'hypothèse d'électrons non localisés

et la possibilité d'oscillateurs étendus, ce qui permettrait d'après les calculs de COULSON et DAVIES d'obtenir des interactions à des centaines d'Ångströms. Autoréféré

O. SCHALES (New Orleans), *Untersuchungen über pflanzliche Carboxylasen*

Das Enzym aus Hefe, welches Brenztraubensäure in Acetaldehyd und $CO_2$ spaltet, wurde im Jahre 1911 von NEUBERG und KARCZAG entdeckt und Carboxylase benannt. Der Katalysator, der die Kohlensäureentwicklung bei der Weinherstellung und die Auflockerung des Teiges bei der Brotzubereitung verursachte, war damit offiziell wissenschaftlich erkannt. LOHMANN und SCHUSTER (1937) zeigten, daß dieses Ferment Thiaminpyrophosphat als prosthetische Gruppe enthält, und es wurde auch erkannt, daß $Mg^{++}$ oder $Mn^{++}$ als Aktivatoren des Decarboxylierungsprozesses benötigt werden. Ferner wurde berichtet, daß die Carboxylase außer Brenztraubensäure auch verschiedene andere α-Ketosäuren angreift, wie z.B. Ketobuttersäure, Ketovaleriansäure, Ketocapronsäure, Diketoweinsäure, Ketoglutarsäure, Phenylbrenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure. ZALESKI und MARX (1912) fanden, daß die Carboxylase auch in höheren Pflanzen vorkommt.

VENNESLAND und FELSHER (1946) untersuchten den Carboxylasegehalt verschiedener Pflanzen und fanden, daß die Decarboxylierung der Oxalessigsäure nicht durch die Brenztraubensäure-carboxylase, sondern durch ein spezifisches, zweites Enzym erfolgt. Untersuchungen im Laboratorium des Vortragenden addierten ein drittes Enzym zur Liste der pflanzlichen Ketosäure-carboxylasen. Das neue Enzym (aus Pfebenkürbis) decarboxylierte α-Ketoglutarsäure und zeigte höchste Aktivität bei *p*H 6,0–6,1. Es wurde (im Gegensatz zur Brenztraubensäure-carboxylase) durch Dialyse gegen destilliertes Wasser rasch inaktiviert. Das derart inaktivierte Enzym konnte reaktiviert werden durch Zusatz konzentrierten Dialysates oder durch gewisse Hefeextrakte, nicht aber durch Zusatz von Thiaminphosphat plus verschiedenen Metallionen, Pyridoxal, Pyridoxalphosphat, Pyridoxamin plus Adenosintriphosphat, Pyridoxaminphosphat, Biotin, Biocytin, Pantothensäure, Coenzyme I, II oder A, in Gegenwart oder Abwesenheit von ATP.

Eine vergleichende Untersuchung verschiedener Pflanzenextrakte zeigte weitgehende Variationen im Verhältnis der Extraktaktivitäten gegen Brenztraubensäure und Ketoglutarsäure. Phenol, das von KARRER bereits als starker Hemmkörper für Carboxylase erkannt worden war, hinderte die Wirkung der Ketoglutarsäure-carboxylase nur geringfügig. Es wurde gefunden, daß die Hemmung der Brenztraubensäure-carboxylase dem Logarithmus der Phenolkonzentration proportional war und daß, unter einer Vielzahl von Phenolderivaten, 2,4,5-Trichlorphenol sich durch besonders starke Hemmwirkung auszeichnete. Die Brenztraubensäure-carboxylase der höheren Pflanzen entfaltete ihre höchste Wirksamkeit bei *p*H 5,70 und griff, außer Brenztraubensäure, auch Ketobuttersäure und Ketovaleriansäure an, während Phenylbrenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure nicht decarboxyliert wurden. Die MICHAELIS-MENTEN-Konstanten wurden bestimmt als 0,0040 ± 0,0002 für Brenztraubensäure, und 0,0146 ± 0,0002 Molar für Ketobuttersäure.

Hochwirksame Pflanzenextrakte setzten 2 Mol $CO_2$ aus einem Mol Ketoglutarsäure frei. Dabei wurde kein Sauerstoff verbraucht, und Bernsteinsäurehalbaldehyd trat nicht als Zwischenprodukt auf.

Außer den drei Ketosäure-carboxylasen enthalten Pflanzenextrakte auch L-Glutaminsäure-Decarboxylase. Dieses Enzym wurde von OKUNUKI (1937) als unlöslich beschrieben. Der Verfasser erhielt klare Lösungen des Enzyms ohne Schwierigkeiten und berichtete über seine Eigenschaften ausführlich (1946). Die leicht entfernbare prosthetische Gruppe dieser Aminosäuren-decarboxylase ist Pyridoxalphosphat. Da das Enzym für L-Glutaminsäure streng spezifisch ist (lediglich Oxyglutaminsäure wird sehr langsam decarboxyliert durch Präparate, die Glutaminsäure rapid in Aminobuttersäure umwandeln), kann es für die bequeme quantitative Bestimmung der L-Glutaminsäure in Eiweißhydrolysaten dienen. Extrakte verschiedener Kürbisarten liefern nach dem Trocknen aus gefrorenem Zustande unbegrenzt haltbare Trockenpräparate, die für analytische Zwecke keiner weiteren Reinigung bedürfen.

Autoreferat

A. DE BARBIERI et A. ZAMBONI (Milan), *Recherches sur la corticotrophine urinaire*

Dans ces dernières années, à côté de nos investigations sur l'hormone corticotrophe hypophysaire, nous avons fait objet de nos recherches la possible existence d'une hormone corticotrophe dans l'urine humaine. Dans la littérature concernant de sujet on trouve des données un peu contradictoires: nous ne pouvons pas analyser ici ces données ni les discuter: nous résumons seulement les résultats actuels de nos propres recherches.

Nous sommes toujours partis de l'urine de sujets humains normaux. Nous avons travaillé sur des lots importants d'urine, chaque lot correspondant à 200–300 litres et cela pour éliminer les fluctuations individuelles dans l'élimination. Pour extraire la corticotrophine urinaire, nous partons du précipité que l'on obtient en traitant par un excès d'alcool éthylique l'urine préalablement concentrée sous vide à *p*H de 4 jusqu'au 25 % du volume originel. Ce précipité est dissous dans l'eau, centrifugé, et la substance active est adsorbée sur une colonne de norite. L'élution est faite par un mélange de phénol-alcool methylique, suivie de précipitation par un excès d'éther. Le précipité éthéré, bien desséché est dissous dans l'eau et purifié au moyen de résines synthétiques.

La solution finale est obtenue à l'état sec par lyophylisation. On a ainsi une fraction que nous avons appelée ACTU – Fraction I. Cette fraction possède une activité, qui estimée par le test de SAYERS, correspond au 50 % de l'activité du Standard Armour LA1A par mg. Le contenu en azote est du 6,2 %. L'azote aminique n'est pas dosable, la fraction est négative au biuret et à la ninhydrine. Les substances réductrices (estimées en glucose) sont 2,55 %.

L'activité corticotrophe de cette fraction a été confirmée par des tests biochimiques (augmentation dans l'élimination des 11-oxystéroides chez le rat et des 17-céto- et 11-oxystéroides chez l'homme normal) et par des examens hystologiques du cortex surrénalien des rats traités.

Les caractéristiques essentielles de cette fraction sont les suivantes:

1° Relative résistence à l'hydrolyse acide. L'activité est conservée après une hydrolyse à 100° pendant une heure dans l'HCl n/5: toutefois l'activité est détruite par ébullition d'une heure dans l'acide chlorhydrique plus concentré (n, 2n, etc.).

2° Inactivation par l'action des hydroxydes alcalins: il suffit une ébullition de 20 minutes dans la soude n/50 pour inactiver l'ACTU.

3° L'hydrolyse de l'ACTU par l'HCl 2n (4 heures à 100°) démontre la libération d'azote aminique de même que des substances réductrices. Les réactions du biuret et de la ninhydrine deviennent positives: l'azote aminique rejoint le chiffre de 2,92 % et les substances réductrices de 30 %.

4° La substance active est pratiquement indyalisable surtout au *p*H neutre ou faiblement alcalin. Dans les fractions recueillies après dyalise les substances réductrices, présentes avant l'hydrolyse, ont disparu.

En combinant l'hydrolyse par l'HCl n/5 à une dyalise successive on a obtenu une fraction ayant une activité double de la fraction originelle. Azote total = 6,4 % – azote aminique = 0,2 %. Absence de substances réductrices décelables.

Cette fraction, soumise à l'hydrolyse par l'HCl 2n, a donné: azote aminique = 2,6 %; substances réductrices 10,85 %. Sur

l'hydrolisat convenablement désionisé on a procédé à la détermination des acides aminés aussi bien par la voie chimique que par la chromatographie sur papier, de même on a déterminé la glucosamine libre et acétylée et les glucides présents.

Pour la détermination du triptophane on a recours à un hydrolisat alcalin. On a trouvé les acides aminés suivants: glutamique, aspartique, glycine, alanine, sérine, thréonine, histidine (2,55 %), arginine (2,25 %), cystine, triptophane (4,2 %).

Le dosage chimique de la glucosamine a donné la valeur de 5,2 %.

Par le développement à la benzidine des chromatogrammes des glucides on a démontré la présence de mannose et de galactose, et avec la méthode de PARTRIDGE on a confirmé soit la présence de la glucosamine libre et acétylée que du galactose et du mannose. Autoréféré

G.-M. SCHWAB (München), *Katalytisches Verhalten von Spinellen*

Es wurden Zinkferrit als Vertreter der normalen Spinelle mit 3-wertigen Ionen auf oktaedrischen Plätzen und Magnesiumferrit als inverser Spinell mit hälftiger Verteilung der 3-wertigen Ionen zwischen oktaedrischen und tetraedrischen Plätzen sowie deren Mischungen hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung auf Wasserstoffperoxyd sowie auf Kohlenoxydknallgas vergleichend untersucht. Für Wasserstoffperoxyd ist Zinkferrit unwirksam, Magnesiumferrit wirksam, und der Übergang vollzieht sich bei den Mischungen in einem engen Bereich. Für die Kohlenoxydverbrennung ist umgekehrt der Zinkferrit der bessere Katalysator, und zwar vermöge einer kleineren scheinbaren Aktivierungsenergie. Beide Spinelle sind Elektronenüberschußleiter, so daß ihr verschiedenes Verhalten den beiden Reaktionen gegenüber lediglich auf Grund des Leitungscharakters nicht verständlich ist. Es muß daher angenommen werden, daß Magnesiumferrit in thermischer Fehlordnung Ferroionen auf tetraedrischen Plätzen enthält, die Wasserstoffperoxyd zersetzen, und daß bei der Kohlenoxydverbrennung die Ferrionen auf Oktaederplätzen wirksam sind, welche im Zinkferrit zahlreicher sind. Besonders bezeichnend ist, daß der gleichfalls inverse Ferroferrit oder Magnetit die gleiche Aktivierungsenergie zeigt wie Magnesiumferrit, aber eine wegen des Valenzaustausches unter den Oktaederplätzen 10mal größere Häufigkeitszahl. Autoreferat

K. WIELAND (zurzeit Berkeley), *Zur Spektroskopie mehratomiger Radikale in der Gasphase*

Über Atome und zweiatomige Radikale sind wir heute, wesentlich auf Grund ihrer Spektren, ausgezeichnet orientiert, und es läßt sich beinahe jedes Gasgleichgewicht, in welchem 1- oder 2atomige Zerfallsprodukte auftreten, genau berechnen. Das gerade Gegenteil trifft zu, sobald mehratomige Radikale im Spiele sind. Zunächst ist die Zahl mehratomiger gasförmiger Radikale, von denen überhaupt ein Spektrum bekannt ist, ganz überraschend klein: $NH_2$, $CF_2$, $C_3$(?), COS, HCO(?), $HS_2$(?), $S_2O_2$, $HNO_2$(?), $C_2H_x$(?), $C_6H_5$(?) bilden wohl die einzigen bisher bekanntgewordenen Beispiele, wobei außerdem in vielen Fällen die Zuordnung des Spektrums zu einem bestimmten Träger mit einem Fragezeichen versehen werden muß[1]. Die meisten dieser Spektren sind nur unter speziellen elektrischen oder optischen Bedingungen, einige wenige in Flammen, keines aber, bis vor kurzem, in einem thermischen Gleichgewicht beobachtet worden. Radikale mit mehr als 4 Atomen, wie z. B. $C_2H_3$, $C_2H_5$, $C_6H_5$ u. ä., dürften überhaupt nur in einer elektrischen Entladung oder bei photochemischer Dissoziation als kurzlebige Zwischenprodukte existieren.

Unter Benützung *besonderer elektrischer Entladungsbedingungen* gelang es in erster Linie H. SCHÜLER und Mitarbeitern (Hechingen), außer den Spektren von relativ komplizierten Molekülen, wie $C_6H_5 \cdot OH$, auch völlig neue Bandenspektren zu erhalten, die vermutlich Radikalen, wie $C_2H_x$ bzw. $C_6H_5$, zugeschrieben werden müssen. Mit einer ähnlichen Entladungsapparatur konnten HERZBERG und DOUGLAS (Ottawa) kürzlich das Emissionsspektrum von $C_3$ photographieren.

PORTER (Cambridge) hat eine weitere wichtige Methode entwickelt, indem er unmittelbar nach einer äußerst intensiven und kurzdauernden Bestrahlung von Gasen die Absorptionsspektren von *optisch erzeugten Zerfallsprodukten*, wie $HS_2$(?) und $C_3$, festhalten konnte. Mit derselben Methode haben HERZBERG und RAMSAY (Ottawa) das Spektrum von $NH_2$ zum erstenmal auch in Absorption erhalten können.

Wir haben uns in letzter Zeit um die Auffindung von einfachen mehratomigen Radikalen, wie $NH_2$, $CH_3$, $SiF_2$ u. ä., *in einem thermischen Gleichgewicht* bemüht. M. HEISE und ich konnten in Zürich beim Erhitzen von $SiCl_4$ Gas auf nur 900°C ein dem Radikal $SiCl_2$ oder $SiCl_3$ angehörendes kontinuierliches Absorptionsspektrum feststellen. In Berkeley haben J. MARGRAVE und ich derartige thermische Gleichgewichte unter Verwendung eines KINGschen Graphitofens studiert. Bei Füllung dieses Ofens mit $CF_4$-Gas konnten wir die bekannten Banden von $CF_2$ bei Temperaturen oberhalb 1600°C und diejenigen von CF oberhalb 2200°C in Absorption beobachten. Bei Füllung mit Wasserstoff und kurzzeitiger Aufheizung bis auf 2700°C dagegen erhielten wir weder ein Anzeichen eines Spektrums von $CH_2$ oder $CH_3$ noch die bekannten Banden von CH, obwohl die Spektralaufnahmen in Emission *und* Absorption unter denkbar günstigen Bedingungen (6-m-Gitter in zweiter Ordnung) ausgeführt werden konnten.

Trotz dieser letzten Enttäuschung darf man hoffen, daß mit Hilfe geeigneter elektrischer Entladungen, ferner mittels intensiver optischer Bestrahlung und endlich unter Benützung thermischer Zersetzung bei möglichst hohen Temperaturen die Bedingungen allmählich aufgedeckt werden können, unter denen mehratomige Radikale auftreten. Autoreferat

E. OTT (Stuttgart), *Über die Oxydation der Chlorate zu Perchloraten*

Die Perchlorsäure ist Ende des 18. Jahrhunderts von dem Grafen STADION entdeckt worden. Er erhielt sie beim Erwärmen wäßriger Chloratlösungen mit Mineralsäuren und stellte die richtige Formel für den Verlauf der Oxydation auf:

$$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

Wenn es gelänge, das entstehende Chlordioxyd im Entstehungszustand mit großer Reaktionsgeschwindigkeit wieder zu Chlorsäure zu oxydieren, so könnte diese Reaktion zu einer ergiebigen Darstellungsmethode für Perchlorate verwendet werden. Von zahlreichen Oxydationsmitteln, die in dieser Hinsicht geprüft wurden, erfüllt nur das Bleidioxyd diese Voraussetzung, und auch nur dann, wenn es frisch hergestellt als Paste verwendet wird, was in der Farbenindustrie schon sehr lange gebräuchlich ist, die solche Pasten zur Oxydation von Leukobasen zu Farbbasen verwendet hat.

Eine Suspension von solchem Bleidioxyd in Schwefelsäure von 50 % oxydiert das beim Eintragen von Kaliumchlorat bei 50° unter Rühren entstehende Chlordioxyd im Entstehungszustand so schnell, daß auch nicht der Geruch desselben auftritt und daher auch keinerlei Explosionsgefahr besteht. Es wird dann allmählich zum Sieden erhitzt und am Rückfluß gekocht, bis durch Jodkaliumstärke keine unveränderte Chlorsäure mehr nachweisbar ist. Saugt man heiß vom entstandenen Bleisulfat und dem im Überschuß von etwa 5 % verwandten Bleidioxyd ab, so kristallisiert nach dem Erkalten aus dem Filtrat das Kaliumperchlorat in quantitativer Ausbeute.

Versuche, das Bleidioxyd sich an Bleianoden bilden zu lassen, verliefen durchaus negativ; offenbar ist der Verteilungszustand die Ursache für die Unwirksamkeit. Bei der einzigen technischen Darstellungsmöglichkeit, der Oxydation an Platinanoden mit hoher Stromdichte, kann die Oxydation nur bis zur etwa 80prozentigen Oxydation der Chlorate mit genügend

[1] Literaturangaben siehe K. WIELAND, Z. Physik, August-Heft 1952 (im Druck).

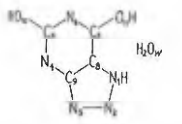
befriedigender Stromausbeute getrieben werden. Die Platinanoden verlieren durch Verstäubung infolge der notwendigen hohen Stromdichte dauernd an Gewicht.

Das hohe Oxydationspotential des Bleidioxyds kommt auch bei der zum genauen analytischen Nachweis von Manganverbindungen nach der bekannten von J. VOLHARD entdeckten einfachen Methode des Erwärmens mit Salpetersäure und Bleidioxyd zum Ausdruck, bei der die Manganverbindungen bis zur Permangansäure oxydiert werden. Autoreferat

W. HUBER und H. KUHN (Basel), *Verzweigtes Elektronengasmodell. Deutung der Lichtabsorption von Acridinfarbstoffen.* Kein Referat eingegangen.

W. NOWACKI und H. BÜRKI (Bern), *Direkte röntgenographische Molekülkonstitutionsbestimmung. Die Kristallstruktur der purinanalogen Verbindung Xanthazol–Monohydrat*

Die Kristallstruktur von 5,7-Dihydroxy-1v-triazolo(d)pyrimidin-Monohydrat (I), Xanthazol · $H_2O$, wurde auf zwei Wei-



sen vollständig bestimmt: a) mit Hilfe einer dreidimensionalen PATTERSON-Synthese bei Annahme der bekannten Molekülkonstitution und b) auf direktem röntgenographischen Wege nach der Methode der Ungleichungen und Identitäten. *a)* Vergleiche die Mitteilung in Experientia 7, 454 (1951). Unter Annahme der sich aus der dreidimensionalen PATTERSON-Synthese und der zweidimensionalen FOURIER-Projektion ergebenden Atomkoordinaten und der Symmetrie $C_i^1$–$P\bar{1}$ wurden für sämtliche beobachteten $|F_{hkl}|$-Werte die Vorzeichen berechnet und eine erste dreidimensionale FOURIER-Synthese

$$\varrho\,(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{h,k,l} \pm\, |F_{hkl}|\, \cos 2\pi\,(hx + ky + lz)$$

ausgeführt, welche alle (vorläufigen) inner- und zwischenmolekularen Abstände und Winkel zu bestimmen gestattete (beinahe ebenes Molekül). Die Struktur ist eine ausgesprochene Schichtstruktur mit identischen Schichten im Abstand 3,1 *Å* übereinandergelagert und $Z = 2$ Molekülen in der Elementarzelle (die beiden Moleküle liegen also in ein und derselben Schicht) (Dimensionen der Zelle: $a = 9{,}67$, $b = 10{,}71$, $c = 5{,}24$, $\alpha = 100°52'$, $\beta = 141°54'$, $\gamma = 87°00'$; triklin zentrosymmetrisch). Die Schicht besteht aus Bändern $//a$, wobei die Moleküle (mit dem Kristallwasser $H_2O_w$) innerhalb eines Bandes durch H-Bindungen vom Typus $O_w$–H...N, $O_w$–H...O und N–H...N zusammengehalten werden. Die Bänder ihrerseits sind durch (N–H...O)-Bindungen miteinander verknüpft. Die einzelnen Schichten scheinen vermutlich nur durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammenzuhalten. *b)* Direkte Methode. Das Verfahren der Ungleichungen und Identitäten von W. H. ZACHARIASEN[1] liefert für zentrosymmetrische Strukturen einzig bei Kenntnis der ungefähren Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle, ohne daß über die Molekülkonstitution irgend etwas bekannt zu sein braucht, die Vorzeichen der stärksten Reflexe. Dieses Verfahren gestattete in vorliegendem Fall die Bestimmung der Vorzeichen von etwa 200 unitären |F|-Werten. Ein damit ausgeführter FOURIER-Schnitt durch die Schichtebene lieferte eine Anzahl distinkter Maxima. Unter Verwendung der 13 stärksten Maxima wurden die Vorzeichen von weiteren ca. 300 Reflexen bestimmt und hierauf ein neuer Schnitt berechnet, welcher die Kristall- und damit auch die Molekülstruktur eindeutig zu bestimmen gestattete. Welche Maxima den C-, N- bzw. O-Atomen entsprechen, ergibt sich dann ebenfalls eindeutig aus der vollständigen, dreidimensionalen, mit allen ca. 1300 Reflexen ausgeführten FOURIER-Synthese[2].

Der «Fritz Hoffmann-La Roche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz» danken wir für Unterstützung der Arbeit bestens. Autoreferat

[1] Acta Cryst. 5, 68–73 (1952).
[2] Vgl. auch Z. Elektrochem. 56, (1952).

G. SCHWARZENBACH (Zürich), *Silberkomplexe von Polyaminen*

Es ist eine alte Erfahrung, daß Chelatkomplexe stabiler sind als Komplexe mit einfachen Liganden. Seit einigen Jahren kann man diese Tatsache mit Hilfe der Komplexbildungskonstanten belegen. Diejenigen der Komplexe $Cu(NH_3)_2^{+2}$, $Cu\,en^{+2}$ und $Cu\,pn^{+2}$ betragen z. B. $10^{7{,}61}$; $10^{10{,}73}$ und $10^{9{,}00}$. Beim Ersatz von zwei Ammoniakmolekeln durch das Äthylendiamin «en» ist also der Kupferkomplex um den Faktor $10^{3{,}12}$ stabilisiert worden. Weniger groß ist die eingetretene Stabilisierung, wenn man Propylendiamin «pn» verwendet. Analog ist es bei andern Metallkationen. Der fünfgliedrige Chelatring erweist sich als der stabilste, und dann nimmt die Beständigkeit rasch ab, wenn man den Ring vergrößert.

Silberion bildet eine Ausnahme. Die Bildungskonstanten der Komplexe mit Äthylen-, Trimethylen-, Tetramethylen- und Pentamethylen-diamin betragen $10^{4{,}70}$; $10^{5{,}85}$; $10^{5{,}00}$ und $10^{5{,}05}$. Das hängt sicher damit zusammen, daß kleine Chelatringe beim Silber gespannt sind, weil die beiden Koordinationsstellen dieses Kations einander gegenüberliegen, so daß nur eine lange Atomkette die Brücke schlagen kann. Daß sich trotzdem ein Chelatring bildet, geht daraus hervor, daß sich beim Anlagern von Piperazin und Triäthylendiamin wesentlich kleinere Konstanten ergeben, nämlich $10^{3{,}4}$ bzw. $10^{4{,}7}$. Diese beiden ringförmig gebauten Diamine können natürlich nur eine einzige der beiden vorhandenen Koordinationsstellen am $Ag^+$ besetzen. Es wurde weiter gefunden, daß im Gleichgewichtsgemisch von Silber und Äthylendiamin neben $Ag\,en^+$ auch das Teilchen $Ag_2\,en_2^{+2}$ vorhanden ist. Dessen Auftreten ist eine Folge der im 5-Ring des Komplexes $Ag\,en^+$ vorhandenen Ringspannung, denn es ist offenbar energetisch günstig, diesen Ring zu öffnen und die Enden von zwei derartig entstandenen Ketten zum 10gliedrigen Ring des Teilchen $Ag_2\,en_2^{+2}$ zusammen zu lagern.

Autoreferat

## Compte rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

*Chemie-Lexikon.* Von H. RÖMPP. Dritte, neubearbeitete Auflage. Band 1, A–K. 1032 Seiten. Franckh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1952. Gebunden DM 84.–. – Die zweite Auflage wurde in dieser Zeitschrift (Chimia 4, 266, 1950, und 5, 242, 1951) bereits besprochen und die Anlage des Werkes, das sich rasch gut eingeführt hat, geschildert. Die erstenLieferungen der zweiten Auflage erschienen im Sommer 1949; das zweibändige Werk lag im Sommer 1951 abgeschlossen vor. In der jetzigen dritten Auflage werden Fortschritte und Neuerungen im chemischen Bereich im Band I, der bereits vorliegt, bis Mitte 1952, im Band II bis Ende 1952 berücksichtigt. Die dritte Auflage enthält viele neue Chemikalien, Herstellungsverfahren, Veränderungen im Bereich der chemischen Wirtschaft usw., sie ist einem vielfach geäußerten Wunsche entsprechend mit Ko-

lumnentiteln ausgestattet. Es liegt damit ein handliches Nachschlagewerk nach dem neuesten Stand von Wissenschaft und Technik vor. H. MOHLER

*General Chemistry*. An Elementary Survey. Emphazing Industrial Applications of Fundamental Principles. Von H.G. DEMING. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapman & Hall, Ltd., London 1952. Gebunden $ 5.75. – Das nun in sechster Auflage vorliegende Buch stützt sich auf moderne theoretische Erkenntnisse, auf Grund derer der Student in die Grundgesetze der Chemie und ihre technische Anwendung eingeführt wird.

*Lehrbuch der physiologischen Chemie*. Von S. EDLBACHER und F. LEUTHARDT. 10. Auflage, bearbeitet von F. LEUTHARDT. Band I. 415 Seiten. Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1952. Broschiert DM 22.60. – Professor LEUTHARDT, Zürich, hat das allgemein bekannte Werk auf den letzten Stand der Wissenschaft gebracht und dabei vor allem auch die großen Fortschritte in der Biochemie weitgehend berücksichtigt. Der erste Teil, der die Chemie der Naturstoffe behandelt, ist knapp gehalten. Auf Konstitutionsbeweise, Synthesen usw. wurde nicht besonders eingegangen. Ihre Kenntnis ist für den Mediziner entbehrlich. Der Chemiker wird ohnehin in den ausführlichen chemischen Lehrbüchern nachlesen. Das Hauptgewicht liegt auf der Darstellung der Stoffwechselvorgänge. Das gesamte Werk gliedert sich in sechs Teile. Im vorliegenden ersten Band werden «Die Chemie der Hauptgruppen der Nahrungsstoffe und Körperbestandteile», «Physikalisch-chemische Grundlagen» und «Der Stoffwechsel» in sehr klarer und übersichtlicher Weise behandelt.

*Gastafeln*. Physikalische, thermodynamische und brenntechnische Eigenschaften der Gase und sonstigen Brennstoffe. Von H. BRÜCKNER. 2. Auflage. 215 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1952. Gebunden DM 24.50. – Diese überarbeitete, verbesserte und ergänzte zweite Auflage der Gastafeln, die wiederum in der Sammlung «Handbuch der Gasindustrie, in Einzeldarstellungen» erscheint, trägt den Fortschritten der Forschung auf dem Gebiet der Brennstoffchemie und Brennstofftechnik voll Rechnung. Der Verfasser hat das Zahlenmaterial auf den neuesten Stand gebracht und weitere aufschlußreiche Tafeln hinzugefügt. Die Grundeinteilung des Buches ist jedoch weitgehend beibehalten worden.

*Angewandte Radioaktivität*. Von K.E. ZIMEN. 124 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. Gebunden DM 18.80. – Zu diesem Buch hat Prof. Dr. OTTO HAHN eine Einführung geschrieben. Im ersten Teil des Buches werden die grundlegenden Tatsachen der Radioaktivität und der Kernreaktionen behandelt. Der zweite Teil bringt die Darstellung der prinzipiellen Möglichkeiten für die Anwendung der radioaktiven Atomarten als Strahlenquellen und als Leitisotope. Es enthält eine umfassende Literaturübersicht und viele praktische Tabellen, die für die experimentelle Arbeit mit radioaktiven Stoffen nützlich sind.

## Extraits Referate Relazioni

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

### Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Das «Al-Fin»-Verfahren*. E. HERRMANN, Aluminium Suisse 2, 115–25 (1952). – Ein Verfahren zur Schmelzverbindung von Aluminium mit Eisen im Verbundguß ist das «Al-Fin»-Verfahren. Dabei entsteht durch Eintauchen der Eisen- oder Stahlteile in eine auf 830–880° überhitzte Schmelze von Al oder Al-Legierung eine Ferroaluminiumschicht. Bei Zn-haltigen Al-Legierungen bildet sie sich schon bei niedrigeren Temperaturen. Diese Schicht darf aus Festigkeitsgründen (Sprödigkeit) und um den Wärmefluß nicht zu stören, nicht zu dick sein (0,025 mm). Die Einsatzteile werden deshalb in einer zweiten Schmelze von 540–675° abgekühlt und verbleiben dort, bis sie in die Gießform eingesetzt werden. Die Zugfestigkeit der Ferroaluminiumschicht beträgt 10–11 kg/mm² bis auf 250°. Durch Konstruktionsmaßnahmen (Dickenverhältnis Al : Fe) muß darauf geachtet werden, daß auftretende Spannungen unter der Zugfestigkeit bleiben. Die Anwendung dieses Verfahrens ergibt sich vor allem dort, wo eine rasche Wärmeleitung erfolgen soll: Bremstrommeln, Lagerschalen, Kühlrippen bei Motorzylindern usw. H. KELLER

### Allgemeine organische Industrien / Industries organiques générales

661.72... *Formaldehyd aus Methylalkohol*. R.N. HADER u.a., Ind. Eng. Chem. *44*, 1508–18 (1952). – Unter allen Aldehyden hat der reaktionsfähige Formaldehyd technisch die größte Bedeutung erlangt. Er reagiert mit beinahe allen Verbindungen, sowohl organischen als auch anorganischen. Weitaus den größten Absatz hat er auf dem Kunstharzgebiet gefunden, wo er hauptsächlich zur Gewinnung von Phenol-, Harnstoff- und Melaminharzen dient. Im Jahre 1951 wurden etwa 64 % der Formaldehydproduktion für diesen Zweck verwendet, während die Erzeugung von chemischen Produkten, wie Hexamethylentetramin, Pentaerythritol, Äthylenglykol und Kautschukchemikalien etwa 34 % beanspruchten. Der noch verbleibende kleine Rest wurde von der Industrie der Textilfarbstoffe und deren Zwischenprodukte, der Lederchemikalien, der Konservierungsflüssigkeiten, der Drogen und Pharmaceutica, des Papiers, der Klebe- und Anstrichmittel, der Insektenbekämpfungsmittel und der Photographie benötigt. Das wichtigste Verfahren zur technischen Gewinnung von Formaldehyd ist noch immer die Oxydation von Methylalkohol mit Luft über einer Metallgaze (früher Kupfer, jetzt Silber) als Katalysator:

$$CH_3OH + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$$

Diese Reaktion ist von einer Wasserstoffabspaltung begleitet, welche ebenfalls Formaldehyd ergibt:

$$CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2$$

Als Ausgangsprodukt für die Formaldehydgewinnung hat neben dem Methanol das Methan vorläufig nur geringe Bedeutung. Die Oxydation verläuft nach folgender Reaktion:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$$

In beinahe gleichen Mengen wird aber dabei neben Formaldehyd auch Methanol gebildet:

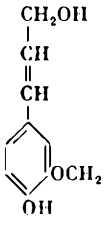
$$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CH_3OH$$

Außerdem finden noch verschiedene Nebenreaktionen statt, welche neben hohen Anlagekosten Nachteile des Verfahrens sind. Es sind auch Versuche mit Propan und Butan gemacht worden. C.S.

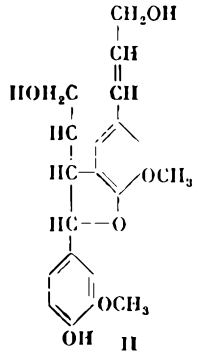
661.73... *Isophtalsäure*. F.G. LUM und E.F. CARLSTON, Ind. Eng. Chem. *44*, 1595–1600 (1952). – Die zweibasische Isophtalsäure oder m-Phtalsäure dürfte große Bedeutung zur Herstellung von Kunststoffen und Anstrichmitteln erlangen. C.S.

662.71... *Über natürliches und künstliches Lignin*. K. FREUDENBERG, Angew. Chem. *64*, 353–4 (1952). – Ohne daß es bisher gelungen ist, die Konstitution des Lignins aufzuklären,

wurden zahlreiche Versuche zu seiner Synthese unternommen. Bekanntlich kann Coniferylalkohol (I) unter sehr gelinden Bedingungen mit Pilzdehydrasen in ligninartiges Material ver-



I

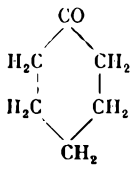


II

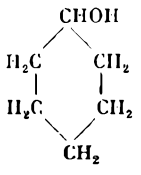
wandelt werden. Obwohl von einer eigentlichen Identifizierung des Kunstproduktes mit dem Lignin wegen des amorphen Zustandes beider Substanzen nicht gesprochen werden kann, ist doch die Übereinstimmung derart, daß Unterschiede nicht wahrgenommen werden können, besonders wenn man die Veränderungen durch Altern der Ligninpräparate berücksichtigt. Auch die im Cambium der Coniferen und in den neu angelegten Zellen innerhalb des Cambiums vorkommende Brenzcatechindehydrogenase und eine oder mehrere sie begleitende Peroxydasen sind imstande, Coniferylalkohol in ligninartige Dehydrierungspolymerisate zu verwandeln. Es ist bei diesen enzymatischen Vorgängen auch gelungen, als kristalline Vorstufe der Ligninbildung den Dehydro-diconiferylalkohol (II) zu fassen. C.S.

662.71... *Alkalilignin zum Stabilisieren von Asphaltemulsionen.* W.A.McIntosh, Ind.Eng.Chem. *44*, 1656–9 (1952). – Technisch unterscheiden wir das beim alkalischen Holzaufschluß (Sulfat- und Natronverfahren) von dem beim sauren Sulfitverfahren erhaltenen Lignin. Während das alkalische Lignin weitgehend dem beim Holz gefundenen ähnlich ist, besteht das Lignin der Sulfitablaugen hauptsächlich aus Lignin-sulfonaten, welche sich durch Anlagerung von Sulfonatgruppen an das Lignin bilden. Natriumverbindungen des alkalischen Lignins werden als Stabilisatoren von Asphaltemulsionen verwendet. C.S.

668.7... *Phenolgewinnung durch Wasserstoffabspaltung.* H.C. Chitwood u.a., Ind.Eng.Chem. *44*, 1696–8 (1952). – Es ist seit langem bekannt, daß Cyclohexanon (I) und Cyclohexanol (II) zu Phenol dehydrogeniert werden können. Schwierigkeiten in



I



II

der Trennung des Phenols vom Cyclohexanol haben aber die technische Anwendung des Verfahrens verunmöglicht. Die beiden bilden nämlich ein azeotropisches Gemisch, das etwa 75 % Phenol enthält. Die Reaktion müßte bei über 300 °C ausgeführt werden, wenn das Phenol durch bloße Destillation abgeschieden werden sollte. Solche Temperaturen haben aber die bisher verwendeten Katalysatoren nicht lange genug vertragen, um darauf ein technisches Verfahren zur Gewinnung von Phenol aufbauen zu können. Es ist nun gefunden worden, daß unter diesen Temperaturbedingungen Katalysatoren aus Nickel, Kupfer, Chrom und Alkalimetallsulfat auf einem inerten Träger das gewünschte Ziel zu erreichen gestatten. Mit diesen Katalysatoren erzielte man bei 350 °C während mehr als 100 Stunden Phenolausbeuten von über 95 %. Beim Nachlassen der Wirksamkeit der Katalysatoren kann diese durch Oxydation und Reduktion regeneriert werden. Bei dem erzielten hohen Phenolgehalt ist die Abtrennung des Phenols durch einfache Destillation ermöglicht. Zusammen mit der Cyclohexanoxydation bietet diese Methode einen praktischen Weg zur Phenolgewinnung. Sie läßt sich auch zur Dehydrierung substituierter hydroaromatischer Ketone und Alkohole zu den entsprechenden Phenolen verwenden. C.S.

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

615.2... *Über die tuberkulostatische Wirkung einiger oxinähnlicher Verbindungen.* F.Sorkin und W.Roth, Helv. Chim. Acta *34*, 427–30 (1951)). – Aus einer Reihe von Beobachtungen kann geschlossen werden, daß Metallionen für die bakteriostatische Wirkung einiger Substanzen, die als Komplexbildner bekannt sind, Bedeutung haben. So wurde auch an oxinähnlichen Substanzen festgestellt, daß es Verbindungen gibt, die keine sehr ausgeprägte Aktivität besitzen, in Gegenwart von $Cu^{++}$ aber stark tuberkulostatisch wirksam werden. C.S.

615.2... *Über die Eigenschaften einiger Metallkomplexe der p-Aminosalicylsäure.* H. Erlenmeyer u. a., Helv.Chim.Acta *34*, 430–3 (1951). – In serumhaltigem Milieu nimmt die tuberkulostatische Wirkung sowohl von p-Aminosalicylsäure als auch von deren Kupferkomplex in Gegenwart von $Cu^{++}$ erheblich zu. C.S.

615.2... *Über die Beeinflussung tuberkulostatischer Wirkungen durch $Cu^{++}$.* II. Erlenmeyer u. a., Helv.Chim.Acta *35*, 1736–41 (1952). – Bei 5-Oxychinoxalin konnte eine Steigerung der tuberkulostatischen Wirkung durch $Cu^{++}$ sowohl *in vitro* als auch *in vivo* festgestellt werden. C.S.

615.2... *Therapeutische Wirkung von $^{60}$Kobalt.* A.Morrison u. a., Science *115*, 310 (1952); nach Angew. Chem. *64*, 402 (1952). – Wegen der energiereichen Strahlung soll das radioaktive Kobalt das Radium weit übertreffen. Die Strahlung ist ziemlich hart und durchdringend, so daß auch tiefliegende Tumoren der Behandlung zugänglich sind. C.S.

615.31... *Chemotherapie der Tuberkulose mit Rimifon (Isonicotinylhydrazin).* M. Engel und O. Gsell, Schweiz. med. Wschr. *82*, 825–9 (1952). – In den USA hatten bereits die ersten größeren Erfahrungen am Krankenbett zu günstigen Resultaten bei der Behandlung mit Rimifon von schwer toxischen Lungentuberkulosen geführt. In einem Schweizer Spital ergab die sorgfältige Überprüfung an 55 Fällen aktiver Tuberkulose während durchschnittlich drei bis viereinhalb Monaten bereits zwei eindeutige Folgerungen, daß nämlich einerseits eine antituberkulöse chemotherapeutische Wirkung bestimmt vorhanden ist und andererseits toxische Nebenwirkungen des Mittels bei mehrmonatlicher Einnahme von 5 mg pro kg täglich minim und praktisch bedeutungslos sind. Rimifon-Resistenz wurde nur in einem Fall mit bereits vorhandener Streptomycinresistenz nach zwölfwöchiger Einnahme nachgewiesen. C.S.

615.31... *Production de bacilles de Koch résistant au Rimifon in vitro.* G.A.Nigoghossian, Schweiz. med. Wschr. *82*, 706–7 (1952). – On a produit, *in vitro*, une souche de bacilles de Koch résistante jusqu'à 500 $\gamma$ de Rimifon par cm$^3$. C.S.

615.31... *Apparition de bacilles de Koch résistant au Rimifon chez un malade traité par ce médicament.* G.A.Nigoghossian, Schweiz. med. Wschr. *82*, 707 (1952). – Dans un sanatorium, on a observé chez un malade que des bacilles de Koch sont devenus résistants déjà au trentième jour de l'application quotidienne du nouveau antituberculotique Rimifon. C.S.

615.31... *Erste Beobachtungen von Rimifon-Resistenz.* E. WIESMANN u. a., Schweiz. med. Wschr. *82*, 785–7 (1952). – Es wird aus einem Sanatorium über zwei Fälle berichtet, bei welchen die Beeinflussung des Tuberkelbakterienwachstums derart abgenommen hatte, daß von einer Rimifon-Resistenz gesprochen werden muß. Diese Resistenz ist in beiden Fällen erstmals nach einer vier Wochen dauernden Behandlung mit total 7,5 bzw. 6,35 g Rimifon beobachtet worden. C.S.

615.31... *Klinische Versuche mit einer neuen Sulfonamidkombination.* E. OHLER, Schweiz. med. Wschr. *82*, 813–5 (1952). – Bei einem Gemisch aus Sulfathiazol, Sulfadiazin und Sulfamerazin (4-Methyl-2-sulfanilamidopyrimidin) wurde auch eine höhere Wirksamkeit als mit den einzelnen Komponenten beobachtet. Wie bei anderen Sulfonamidanwendungen wurde auch mit diesem Gemisch in einzelnen Fällen Erbrechen festgestellt. C.S.

615.31... *Allergieproblem und Antihistamintherapie heute.* I. und B. NOELPP, Schweiz. med. Wschr. *82*, 737–41 (1952). – Die Entwicklung der Antihistamine zur Bekämpfung allergischer Krankheiten hat in den ersten fünfzehn Jahren einen Verlauf genommen, wie wir ihn leider bei vielen Therapeutica sehen, an die zuerst zu weit gespannte Hoffnungen geknüpft werden. Der begeisterten Aufnahme, einer Hochflut von Erfolgsmeldungen, industriellem Boom folgten zunehmende Kritik, Ernüchterung und allmähliches Abebben. Während anfänglich sämtliche sicher oder fakultativ dem Allergiekreis zuzurechenende Erkrankungen und zahlreiche mit Histaminvermehrung einhergehende Prozesse als Anwendungsgebiete vorgeschlagen wurden, haben sich in der Praxis nur Heufieber und – bedingt – Nesselfieber als solche bestätigt. Bei jeder Antihistaminverabreichung muß man sich vor Augen halten, daß es über die bekannten harmlosen Nebenwirkungen (Schläfrigkeit, Darmbeschwerden usw.) hinaus zu ernsteren Störungen (Vergiftungen des zentralen und peripheren Nervensystems, schwere vegetative Erscheinungen, Allergien) kommen kann; insbesondere ist auf die Gefahr der Knochenmarkschädigung mit zum Teil allergischem Mechanismus aufmerksam zu machen. Die gegenwärtige Ernüchterung in der Begeisterung für die Antihistamintherapie wird auch noch gefördert und überschattet durch die Beobachtung, daß auch Adrenocorticotropin (ACTH) auf gewisse allergische Vorgänge wirksam ist. C.S.

615.36... *Behandlung der Nebennierenrindeninsuffizienz.* G. W. THORNS und D. JENKINS, Schweiz. med. Wschr. *82*, 697–702 (1952). – Trotzdem die chronische Nebennierenrindeninsuffizienz (bronzeartige Verfärbung der Haut und Kräfteabnahme bis zum Tode) schon 1855 von ADDISON beschrieben wurde, ist eine verläßliche Substitutionstherapie erst während des letzten Jahrzehnts dank den Fortschritten auf dem Gebiete der Steroidchemie möglich geworden. Diese Entwicklung, die mit der Isolierung aktiver Drüsenextrakte begann, gipfelte schließlich in der Großproduktion kristallinischer Steroidhormone. Eine optimale Therapie erfordert in den meisten Fällen sowohl Desoxycorticosteron als auch Cortison. Eine Erhaltungstherapie mit dem erstgenannten erzielt man am besten entweder durch intramuskuläre Injektion des langwirkenden Desoxycorticosterontrimethylacetats oder durch subkutane Implantation von Desoxycorticosteronacetat-Implantationstabletten. Cortisonacetat wird dagegen allgemein peroral verabreicht, da es auf diesem Wege klinisch wirksam ist. In Fällen, in denen die perorale Zufuhr unpraktisch ist, wird es intramuskulär injiziert. Es ist heute möglich, eine Substitutionstherapie anzuwenden, die den Patienten in einem der Norm sehr nahe kommenden Zustand erhält und, was noch wichtiger ist, ihn vor ernsten Komplikationen zu schützen vermag. C.S.

615.36... *Cortisongewinnung auf mikrobiologischem Weg.* Chem. Eng. News *30*, 1355 (1952). – Das Kernproblem der bisherigen Cortisonsynthese bestand in der Sauerstoffanlagerung an das Kohlenstoffatom 11. Diese kann auf biochemischem Wege mittels eines weitverbreiteten Schimmelpilzes von der Gattung RHIZOPUS, zu welcher verschiedene Brotschimmelpilze gehören, vorgenommen werden. Auf diese Weise werden die leicht zugänglichen pflanzlichen Sterole Stigmasterol aus Sojabohnen, Ergosterol aus Hefe oder Diosgenin aus mexikanischen Yamswurzeln zu Zwischenprodukten mit Sauerstoff am Kohlenstoffatom 11 innert 24–48 Stunden verwandelt, die man dann auf Cortison verarbeitet. Dieses Verfahren soll die Massenerzeugung von Cortison zu billigem Preise ermöglichen. C.S.

615.37... *Zur Influenzaschutzimpfung.* A. BERNSTEIN, H. REBER und E. SHERIS, Schweiz. med. Wschr. *82*, 717–20 (1952). – Influenzaschutzimpfungen sollen mit Impfstoffen vorgenommen werden, die den aus der zu bekämpfenden Epidemie herrührenden Stamm enthalten. Bei etwa 500 Geimpften wurde eine Anfälligkeit für Grippe von 4,5 %, bei der gleichen Anzahl von Nichtgeimpften eine solche von 8,4 % festgestellt. Unerfreulich waren langandauernde lokale Nebenwirkungen (rote Knötchen oder sterile Pusteln). Diese Veränderungen sind wahrscheinlich auf den Gehalt des Impfstoffes an Aluminiumphosphat zur Adsorption des Virus zurückzuführen. C.S.

615.77... *Kupfer-3-phenylsalicylat.* F. J. MEYER und R. M. GOOCH, Ind. Eng. Chem. *44*, 1586–9 (1952). – Bei den Holzkonservierungsmitteln besteht ein besonderes Bedürfnis für ein nicht giftiges Mittel zur Konservierung von Treibhausbauholz, Lebensmittelharassen und Werkzeuggriffen. Als solches kommt Kupfer-3-phenylsalicylat in Betracht. C.S.

615.78... *Synthese und analgetische Wirkung einiger 1-Methyl-4-phenyl-piperidin-(4)-alkylsulfone,* 1. Mitt. J. BÜCHI u. a., Helv. Chim. Acta *35*, 1527–36 (1952). – Bei der Untersuchung von Alkylsulfonanalogen des Dolantins wurde festgestellt, daß beim Ersatz der Carbäthoxygruppe des Dolantins durch die Äthylsulfongruppe $-SOOC_2H_5$ die analgetische Wirkung voll erhalten bleibt, während die Toxizität um das Vierfache verringert wird. C.S.

## Kautschuk und Kunststoffe
## Caoutchouc et autres matières plastiques

668.33... *Butadien-Methacrylsäure-Mischpolymerisat.* CH. E. FRANK u. a., Ind. Eng. Chem. *44*, 1600–3 (1952). – Butadien-Methacrylsäure-Mischpolymerisat besitzt einzigartige Klebeeigenschaften, welche es für eine ganze Anzahl von Verwendungen als geeignet erscheinen lassen. Besonders gute Resultate soll es als Verbindungsmittel zwischen Stahl und Kautschuk ergeben. C.S.

679.57... *Fluorkunststoffe.* Chem. Eng. News *30*, 2688–91 (1952). – Auf der Suche nach Kunststoffen von besonders hoher Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien, sowie hohe und tiefe Temperaturen mit bisher von Kunststoffen nicht erreichten mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften gelangte man zu den Fluorderivaten des Äthylens. Von diesen werden gegenwärtig in den USA in großen Mengen nur das Polytetrafluoräthylen ($-CF_2-CF_2-$) (Teflon) und das Polytrifluorchloräthylen ($-CClF-CF_2-$) (Kel-F, Fluorothene) für allgemeine Verwendung hergestellt. Die außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Materialien dürften wenigstens zum Teil auf die dichte Packung zurückzuführen sein, in welcher jedes Kohlenstoffatom durch Halogenatome abgeschützt ist. Trotz der zunehmenden Bedeutung, welche diese Produkte in den letzten Jahren namentlich im chemischen Apparatebau gewonnen haben, bleiben aber zahlreiche technische Probleme noch ungelöst. Hierher gehören hauptsächlich die Schwierigkeiten, sie auf Metalloberflächen anzubringen, ihre beschränkte Elastizität und ihr immer noch hoher Preis. Auf lange Sicht kann ihre Verwendung aber in vielen Fällen wirtschaftlicher sein als die aller anderen Werkstoffe für die chemische Industrie, namentlich wegen der längeren Lebensdauer, welche ein Minimum von Unterhalts- und Lohnkosten bedingt. C.S.

## Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

### Elektrochemie

*1. Herstellung metallischer Überzüge*

*Westinghouse Electric Corporation, East Pittsburgh (USA):*

**280489** (P 48). Niederschlagen von Kupfer aus einem wäßrigen, Cyanid enthaltenden Elektrolyten, indem der mit dem Kupferüberzug zu versehende Gegenstand abwechselnd als Kathode und zwecks Abtragung eines Teils des aufgetragenen Kupfers als Anode geschaltet wird, wobei der Elektrolyt zwischen 0,03 und 4,27 g/Liter gelöstes Zink enthält.

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

**281449** (P 48). Auftragen von Rhenium in Schichten, die jeweils vor dem Auftragen der nächstfolgenden Schicht derart ausgeglüht werden, daß das Rhenium vom amorphen in den kristallinen Zustand übergeht.

*Electro Metal Hardening Co. S. A., Tanger (Zone von Tanger):*

**281450** (P 49). Hartverchromung des Innern von Rohren mittels einer im Innern des Rohres angeordneten, hohlen, mit Perforierungen versehenen Anode, durch die der Elektrolyt in den Raum zwischen der Anode und den zu verchromenden inneren Rohrwandungen übertritt.

*2. Elektrolytisches Oxydieren, Glänzen, Beizen und Reinigen*

*Société Larive Derustit S. à r. l., Bagnac (Frankreich):*

**278602** (P 47). Beizen von Metallen, insbesondere Eisen, in einem Elektrolyten, der ein Alkalihydroxyd, ein Alkalicyanid, ein Alkalichlorid und ein während der Elektrolyse eine kolloidale Substanz bildendes Salz (z. B. Natriumsilikat) enthält.

*Hubert Vik, Wien (Österreich):*

**279300** (49). Galvanisches Vorbehandlungsbad für die Galvanisierung von Aluminium und dessen Legierungen, welches Alkalihydroxyd, Alkalicyanid, Zinkcyanid und Alkalicarbonat enthält.

*Solvay & Cie., Brüssel (Belgien):*

**280173** (49). Reinigen des Kathodenquecksilbers von Elektrolysiereinrichtungen mit Quecksilberkathode. Das Quecksilber wird in einer Natriumhydroxydlösung als Anode geschaltet, wobei die Stromdichte auf einem solchen Wert gehalten wird, daß gerade auch eine Oxydation des durch die Behandlungskammer fließenden Quecksilbers feststellbar ist.

*Société de Produits Chimiques des Terres Rares, Paris:*

**280488** (P 47). Glänzen von Gegenständen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch Eintauchen in eine Phosphor- und Chromsäure enthaltende Lösung, anodische Behandlung in einem alkalischen, Aluminat enthaltenden Bade, nochmaliges Eintauchen in eine Phosphor- und Chromsäure enthaltende Lösung und anodische Oxydation in einem sauren Bade.

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**281448** (49). Anodische Oxydation von Aluminium und dessen Legierungen in einem Bade, das ein nichtionogenes, wasserlösliches Dispergiermittel enthält, welches einen mindestens 8 Kohlenstoffatome in ununterbrochener Reihe enthaltenden Rest aufweist.

### Metallurgie

*1. Herstellung von Metallen*

*Koppers Company, Inc., Pittsburgh (USA):*

**279005** (48). Erzeugung von Eisen und Eisenlegierungen aus Eisenerzen in einem Schachtofen, der mit einem mehr als 30 % Sauerstoff enthaltenden Wind derart betrieben wird, daß die hinter jeder einzelnen Windform entstehenden Schmelzzonen eine zusammenhängende Schmelzzone im Gestell des Ofens bilden.

**280889** (49). Herstellung von Eisen durch Reduzieren von Eisenerz mittels Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Eisen und Eisenerz, wobei das reduzierende Gas durch Vergasung eines festen Brennstoffes unter Anwendung eines mindestens 85 Volumprozent Sauerstoff enthaltenden Gases erhalten wird.

*EDIPO Etablissement pour le Développement Industriel des Pays d'outre-mer, Vaduz (Liechtenstein):*

**279684** (49). Reduktion von Metalloxyden unterhalb der Schmelztemperatur dieser Oxyde und der entstehenden Metalle in einem horizontalen Durchlaufofen, in dessen Reduktionszone gleichzeitig Heizgase erzeugt werden, die mit den Reaktionsgasen aus dem Ofen abgezogen und mit Luft gemischt den Heizelementen des Ofens zugeführt werden.

*Inventa AG. für Forschung und Patentverwertung, Luzern (Schweiz):*

**279970** (49). Erzeugung von Aluminium durch thermische Reduktion von $Al_2O_3$-haltigen Stoffen mit Kohle in Gegenwart von elementarem Silicium, anschließende Extraktion der erhaltenen Al-Si-Legierung mit Quecksilber und Rückführung des elementares Silicium enthaltenden Extraktionsrückstandes in den Reduktionsprozeß.

*Zsigmond de Galocsy, Geuleot, Post Houthem (Niederlande):*

**280244** (P 48). Herstellung von Eisenschwamm durch Reduktion von Eisenerz mit einem bei 1000–1400 °C aus einem Gaserzeuger abgezogenen Gas.

*2. Metallüberzüge*

*Meinecke Metallurgie GmbH., Hannover (Deutschland):*

**279301** (49). Verzinnen von Gegenständen in einer Schmelze, die durch Einschmelzen von Kaliumchlorid und Zinnchlorür in einem solchen Verhältnis erhalten wird, daß dieses eine Schmelze mit mindestens 60 Gewichtsprozent $KCl \cdot SnCl_2$ ergibt.

*Emil Rohner, Effretikon (Zürich, Schweiz):*

**281145** (50). Pulverförmiges Mittel zum Löten und Verzinnen von Metallen, welches Zinn, Ammoniumchlorid und Zinkchlorid enthält.

*Edras, Casablanca (Marokko):*

**281452** (P 48). Bildung einer Metallschicht durch Bedecken mit einer Metallpulverschicht und Erhitzen auf eine das Eindiffundieren der Metalle bewirkende Temperatur in einer reduzierenden, Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre.

*Dr. von Glutz & Müller AG., Baden (Schweiz):*

**282098** (49). Herstellung silberhaltiger Schichten auf Leichtmetallen durch Erzeugung einer saugfähigen, aufgewachsenen Schicht, Einlagern eines Farbstoffes, der durch Reduktion aus einer Silber enthaltenden Lösung Silber in der Schicht niederschlägt.

*3. Korrosionsschutz*

*Aktiengesellschaft für technische Studien, Zürich (Schweiz):*

**280844** (49). Verminderung von Zerstörungen in der schützenden Oxydschicht von Metallteilen durch Verbrennungsgase, durch Einführen eines Stoffes, der mit den angreifenden Bestandteilen chemische Verbindungen eingeht, deren Schmelzpunkte höher liegen als die Schmelzpunkte der angreifenden Bestandteile.

**281764** und **281765** (50). Verminderung von Zerstörungen an hitzebeständigen Metallteilen bei hohen Temperaturen durch Verbrennungsprodukte, durch Überführen der angreifenden Bestandteile in ihre flüchtigen Halogenide bzw. durch Verdünnen der angreifenden Bestandteile mit einem Hilfsstoff.

*E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (USA):*

**278603** (P 41). Entfernen oxydischer Verunreinigungen auf Metalloberflächen durch Behandeln mit einer Schmelze, die ein Alkalihydroxyd und 1–20 % eines Alkalimetallhydrids enthält.

*Metal Gas Company Limited, Glasgow (Großbritannien):*

**280845** (P 48). Oberflächenbehandlung von Metallgegenständen zwecks Erhöhung ihres Widerstandes gegen Oxydation und Korrosion bei hohen Temperaturen. Die Gegenstände werden chromiert und mit einer Aluminiumschicht versehen, worauf diese Schicht durch Erhitzen in einem oxydierenden Medium einem Oxydationsprozeß unterworfen wird.

W. Tschudi

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

CHIMIA

Volumen 6 Fasc. 11 1952 Pag. 253 - 276

# Erreger des Wachstums und ihre Antagonisten

Vortrag, gehalten anläßlich der 2. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau a. B. am 23. Juni 1952

Von HANS VON EULER

Vitamin-Institut der Universität Stockholm

Das Wachstum ist eine der allgemeinsten und fundamentalsten Lebensäußerungen; fast jede Art von Entwicklung eines Organismus ist mit dem Zuwachs organischer Substanz verknüpft. Mit dem Aufhören des Wachstums beginnt das Altern, das mit dem Tod endet.

Die stoffliche Entwicklung von Lebewesen, welche wesentlich auf Zellvermehrung beruht, schließt eine Unzahl von Reaktionen in sich, und entsprechend mannigfaltig sind die Substanzen, welche das Wachstum bedingen.

Hier sei in Kürze festgelegt, was wir unter *Wuchsstoffen* verstehen wollen: Keineswegs alle Stoffe, welche der tierische oder pflanzliche Organismus zu seiner Vergrößerung oder Vermehrung verwendet, also keineswegs die Baustoffe der Zellen oder die Hauptbestandteile unserer Nahrung, Fette, Kohlehydrate und Eiweißstoffe. Vielmehr faßt man in der Biochemie als Wuchsstoffe solche, schon in minimalen Mengen wirksamen Substanzen zusammen, welche, wie z. B. die Vitamine oder Hormone, notwendig sind, um Lebensprozesse anzuregen oder mit der für den ganzen Organismus erforderlichen Geschwindigkeit durchzuführen. Solche Stoffe, auch als Wirkstoffe oder Ergone bezeichnet, haben die Funktion von *Katalysatoren*, und man stellt sie den *Substraten* gegenüber, an welchen sich die einzelnen Reaktionen des Wachstums vollziehen. Scharfe Grenzen können allerdings zwischen den Substraten und den Wirkstoffen nicht gezogen werden.

Mit der Entwicklung aller, auch der kleinsten Individuen sind zahlreiche Differenzierungen verbunden, die ebenfalls durch Wirkstoffe gesteuert werden: die sogenannten Organisatoren, über die aber chemisch noch sehr wenig bekannt ist.

Neben anderen Faktoren, wie Temperatur und Strahlung, üben die *chemischen Katalysatoren*, auf die wir uns hier konzentrieren, einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf des tierischen und pflanzlichen Lebens aus. Man kann sagen: Kein organisches Wachstum ohne Wuchsstoffe.

Die chemische Erforschung der Wuchsstoffe ist weit fortgeschritten; man kennt den Bau einer großen Zahl solcher Substanzen so vollständig, daß man sie synthetisch darstellen kann. Dagegen bleibt es noch vielfach die Aufgabe künftiger Arbeiten, festzustellen, *wie* sie wirken, also die speziellen Teilreaktionen zu finden, bei welchen der Wuchsstoff seine Funktion ausübt.

Als Beispiel könnte ich die wohlbekannten Versuche anführen, die Sir FR. GOWLAND HOPKINS in England und W. STEPP in Deutschland an jungen Ratten ausgeführt haben: Nur diejenige Gruppe der Versuchstiere zeigten eine normale Gewichtszunahme, welche als Zusatz zur synthetischen Grundkost eine kleine Menge Milch erhielten. Bald darauf machten OSBORNE und MENDEL in Amerika die wichtige Beobachtung[1], daß der Einfluß des Milchzusatzes auf dessen Gehalt an *zwei* Bestandteilen beruht, von denen der eine sich im Milch*fett* befindet, während der andere in der *Magermilch* enthalten ist. Dann dauerte es noch zwei Dezennien, bis man etwas Endgültiges über diese beiden lebenswichtigen Stoffe erfuhr, welche zunächst die Bezeichnungen Vitamin A und Vitamin $B_2$ erhielten.

Was den fettlöslichen Teil, das Vitamin A, betrifft, so konnte schon 1929 gezeigt werden, daß es durch Carotin ($\beta$-Carotin) ersetzt werden kann[2]. Im Tierorganismus (und zwar im Darm; H. J. DEUEL jr.) wird Carotin in Vitamin A gespalten, dessen Konstitution von P. KARRER[3] 1931 aufgeklärt worden ist. Die Aufspaltung erfolgt vermutlich oxydativ über Vitamin-A-Aldehyd, der dann zum Vitamin A reduziert wird (MORTON und Mitarbeiter[4]).

$\beta$-Carotin, Provitamin A, ist in der Pflanzenwelt recht verbreitet, in grünen Organen reichlich vorhanden; welche biologischen Funktionen es dort ausübt, ist noch unklar; bemerkenswert sind die mannigfachen Wechselwirkungen des Carotins und (im tierischen Organismus) des Vitamins A mit anderen Vitaminen und Hormonen, besonders das gleichzeitige Vorkommen von Carotin bzw. Vitamin A mit C-Vitamin in gewissen Früchten sowie in tierischen Organen (Nebennieren u. a.).

Auch der erwähnte wasserlösliche Wuchsstoff der Milch, das Lactoflavin oder Riboflavin, Vitamin $B_2$, ist hinsichtlich seines chemischen Baues vollständig bekannt. Da Prof. R. KUHN im Rahmen dieser Vorträge die Vitamine der Milch besprechen wird, brauche ich hier auf diesen Wuchsstoff nicht näher einzugehen.

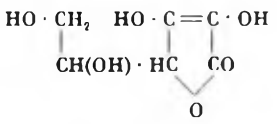
In der vorliegenden kurzen Übersicht kann ich unmöglich *alle* bekanntgewordenen Wuchsstoffe erwäh-

[1] T. B. OSBORNE und L. B. MENDEL, J. Biol. Chem. *13*, 233 (1912/13)
[2] H. v. EULER, B. v. EULER und H. HELLSTRÖM, Biochem. Z. *203*, 370 (1928); B. v. EULER, H. v. EULER und P. KARRER, Helv. Chim. Acta *12*, 278 (1928).
[3] P. KARRER und R. MORF, Helv. Chim. Acta *14*, 1033 (1931).
[4] R. A. MORTON und Mitarbeiter, Biochem. J. *43*, 109 (1948).

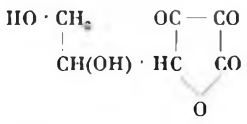
nen und muß mich also darauf beschränken, diese umfassende Körperklasse an einigen Beispielen zu behandeln und einige Gesichtspunkte hervorzuheben.

*C-Vitamin.* Dieser, von seinem Entdecker, SZENT-GYÖRGYI, *Ascorbinsäure* benannte Stoff ist wichtig als pflanzlicher Zuwachsfaktor und gleichzeitig als ein dem Menschen (und einigen Tieren) unentbehrliches Vitamin; unzureichende Zufuhr desselben durch die Nahrung ruft verschiedenartige Mangelsymptome hervor, u. a. beim Menschen und beim Meerschweinchen diejenigen des Skorbuts. Die meisten Tiere werden durch ihre Darmbakterien weitgehend – nicht immer ausreichend – mit diesem Vitamin versorgt.

Chemisch steht die Ascorbinsäure den einfachen Zuckerarten nahe; wie viele derselben enthält sie 6 C-Atome im Molekül; aber ihr Bau zeigt eine Besonderheit, nämlich die für die große Klasse der *Reduktone* charakteristische Atomgruppe $\begin{matrix}-C=C-\\ \quad|\quad|\quad\\ HO\ \ OH\end{matrix}$. Durch diese, die sogenannte *Endiol*-Gruppe, nimmt die Ascorbinsäure – unter Mitwirkung von Cu-Spuren – leicht Sauerstoff auf und wird, sowohl innerhalb wie außerhalb des Organismus zu *Dehydro-Ascorbinsäure* oxydiert, die ihrerseits durch Reduktionsmittel, wie Cystein oder SH-Glutathion, in Ascorbinsäure zurückverwandelt werden kann.



I Ascorbinsäure



II Dehydro-Ascorbinsäure

*Ascorbinsäure-Derivate.* Dehydro-Ascorbinsäure ist aber keineswegs das einzige Umwandlungsprodukt des C-Vitamins. Der Lactonring wird leicht aufgesprengt, und es entsteht die Diketo-gulonsäure; diese Diketosäure reagiert, wie zu erwarten ist, mit Aminen und Aminosäuren; sie wird durch die Einwirkung aromatischer Amine unter Verlust von 1 oder 2 C-Atomen (eventuell oxydativ) abgebaut[5].

Nimmt man die Oxydation der Ascorbinsäure zu Dehydro-Ascorbinsäure *in vitro* mit o-Chinon vor, so verläuft diese Reaktion unter sehr starker Wärmeentwicklung und mit sehr großer Geschwindigkeit.

In tierischen Organen kommen o-Chinon-Derivate, Adrenochrom und Noradrenochrom vor, welche die Wechselwirkungen der Ascorbinsäure mit den wichtigen Hormonen Adrenalin und Arterenol vermitteln.

Als Wasserstoffüberträger übt C-Vitamin im Tierorganismus offenbar viele verschiedene Funktionen aus, durch die es zahlreiche Mangelkrankheiten, wie subkutane Blutungen der Muskeln und besonders Blutungen des Zahnfleisches, heilt und durch die es bakteriellen Infektionen entgegenwirkt und die Produktion der Steroidhormone der Nebennierenrinde beeinflußt. Ascorbinsäure ist ein Schutzstoff für viele Hormone, und ihre Wirkung als Wachstumsfaktor beruht wohl in erster Linie darauf, daß sie durch Regulierung des oxydoreduktiven Stoffwechsels die Entwicklung der Organe fördert. Diese Funktion ist besonders wichtig in solchen Organen, in welchen die Cozymase als Wasserstoffüberträger gleichzeitig mit dem Oxydo-Reduktions-System:

Dehydrasen – Diaphorase – Cytochrom – Cytochromoxydase

quantitativ zurücktritt, wie z. B. in den Augenlinsen (EULER und HELLSTRÖM). Inwieweit die übrigen C-Vitamin-Wirkungen[6], etwa Erzeugung der Hyperglykämie oder der Reticulocytose, der Ascorbinsäure selbst oder ihren Derivaten und Abbauprodukten zukommen, steht noch nicht fest.

In Pflanzen wird Ascorbinsäure besonders bei der Keimung gebildet und spielt in diesem Prozeß, wie VIRTANEN und VON HAUSEN[7] gezeigt haben, eine wesentliche Rolle: Entfernt man aus Erbsenpflanzen nach einer Keimdauer von 5–9 Tagen die Cotelydonen und bringt die cotelydonenfreien Keimlinge in eine sterile Nährlösung, so wird die zunächst geringe Keimung durch Zusatz von 30–40 mg Ascorbinsäure per Pflanze in je 1 Liter Kulturlösung stark angeregt.

*Wuchsstoffwirkungen in höheren Pflanzen und in Mikroorganismen.* Die Kenntnis einer besonderen Art von pflanzlichen Wuchsstoffen verdankt man F. KÖGL und seinem holländischen Kollegen F. A. F. C. WENT. Ihre Forschungen gehen zurück auf die Beobachtungen von BOYSEN-JENSEN. Vor etwa vierzig Jahren fand dieser dänische Botaniker, daß die Spitzen der Coleoptile von Hafer und anderen Getreide-Arten eine Substanz abscheiden, welche das Wachstum der Coleoptile befördert. Wird ein Haferkeimling dekapitiert, so hört sein Wachstum auf; wird dann die Spitze, sei es die eigene oder die einer anderen Art, wieder darauf befestigt, so setzt das Längenwachstum von neuem ein. Man kann den Wuchsstoff aus den Haferspitzen extrahieren und das Wachstum mit Agarplättchen hervorrufen, die den Wuchsstoff aufgenommen haben. KÖGL hat dann bekanntlich drei Stoffe isoliert, welche dieses Wachstum bewirken, und hat ihren Bau aufgeklärt; zwei derselben haben die Namen *Auxin a* und *Auxin b* erhalten, der dritte, *Heteroauxin* genannt, ist ein relativ einfach konstituiertes Indol-Derivat, die *Indolyl-essigsäure.* Auch das damit verwandte *Gramin* beschleunigt die Keimung mancher Gräser. Die Wirkungsweise von Wachstumshormonen in Pflanzen ist von K. V. THIMANN und von J. BONNER eingehend bearbeitet worden.

Fast alle *Mikroorganismen* erfordern zu ihrem Wachs-

[5] H. v. EULER und H. HASSELQUIST, Ark. Kemi *4*, Nr. 7 (1951). — Über die Bindung der Ascorbinsäure an ein Plasmasubstrat siehe E. TONUTTI, Z. mikr.-anat. Forsch. *42* (1937).

[6] Vgl. H. v. EULER und H. HASSELQUIST, Z. physiol. Chem. *288*, 4 (1951).

[7] J. VIRTANEN und S. v. HAUSEN, Ann. Acad. Sci. Fenn. *A 46*. Nr. 3 (1936); Biochem. Z. *258*, 106 (1933).

tum eine große Zahl der bekannten wasserlöslichen Vitamine und anderer Wuchsstoffe. Schon 1901 wurde ein für das Wachstum der Hefe unentbehrlicher Stoff, damals Bios genannt, nachgewiesen. Wie sich vierzig Jahre später zeigte, hat es sich um die Wirkung der beiden Vitamine Meta-Inosit und Biotin gehandelt. Zu den für viele Bakterien notwendigen Wuchsstoffen sind, außer den schon erwähnten Bios-Komponenten sowie dem Riboflavin und dem C-Vitamin, noch zu zählen:

Aneurin = Thiamin (Vitamin $B_1$), Adermin = Pyridoxin (Vitamin $B_6$), p-Amino-benzoesäure (Vitamin H'), Pantothensäure, Nicotinsäureamid, Cozymase (Co-Dehydrase I) sowie das kürzlich isolierte Co-haltige Antiperniciosa-Vitamin $B_{12}$. In diese sogenannte Vitamin-B-Serie reiht man in der Regel noch Cholin und Glutathion ein.

Von großem Einfluß auf das Wachstum sind ferner die sogenannten Oligo-Metalle (GABRIEL BERTRAND) Fe, Cu, Mn, Zn, Co, die, wie auch Mg, gewissermaßen die prosthetischen Bestandteile der entsprechenden enzymatischen Metallproteide bilden.

*Nucleinsäuren und ihre Derivate* spielen für das tierische wie pflanzliche und bakterielle Wachstum eine sehr wesentliche, spezifische Rolle. ALBERT FISCHER[8] hat an Gewebekulturen die Wachstumswirkung von Nucleoproteiden nachgewiesen und setzt sie in Beziehung zu den Trephonen CARRELS. Auch LETTRÉ[9] konnte bei Fibroplastenkulturen einen das Wachstum befördernden Einfluß von Nucleinsäuren beobachten. Dies scheint überwiegend für Ribonucleinsäuren und deren Derivate zuzutreffen, welche weitere Nucleoproteinsynthesen beschleunigen (J. BRACHET[10]). Damit dürfte in Zusammenhang stehen, daß die bisher bekanntgewordenen Nucleotide, unter welchen die Cozymase die verbreitetste ist, alle der Ribo-Reihe angehören. In Gemeinschaft mit M. JAARMA (1946) und mit DICZFALUSY (1947) konnte in Stockholm an *Proteus vulgaris* und an *Escherichia coli* die viel höhere Wachstumswirkung der Ribonucleinsäure im Vergleich zur Desoxyribonucleinsäure nachgewiesen werden. Unter den einfachsten Komponenten der Nucleinsäuren treten Adenin und Cytosin als Wachstumsfaktoren hervor[11]. Unsere Versuche mit Streptomycin, Kobaltsalzen, Coffein u. a. haben gezeigt, daß Nucleinsäuren bzw. Nucleoproteide in einem gewissen Stadium der Zellentwicklung besonders empfindlich und dann chemisch besonders labil sind[12]. Es liegt hier eine deutliche Analogie vor zu der besonderen Empfindlichkeit der Nucleoproteide bei gewissen Entwicklungsphasen gegen Röntgenstrahlen.

Die Vitamine üben ihre Funktionen selten in freiem Zustand aus, ganz überwiegend als die sogenannten prosthetischen Gruppen von Enzymen. Dies gilt – um nur einige Beispiele zu nennen – vom Vitamin $B_1$, dem Aneurin, das als Pyrophosphat das Coenzym der Carboxylase bildet, vom Riboflavin, das als Riboflavin-phosphorsäure (H. THEORELL) die prosthetische Gruppe des gelben Ferments ausmacht, von der Cozymase (Co-Dehydrase I) welche als Coenzym der meisten Dehydrasen in Verbindung mit Diaphorase die biologisch wichtigen Wasserstoffübertragungen vermittelt. Es gilt weiterhin von der Ascorbinsäure in vielen Pflanzenteilen, vom Pyridoxin bei der Entwicklung der Wurzeln, ferner vom Hämin als Bestandteil des KEILINschen Cytochroms, der Katalase (ZEILE) und der Peroxydase (R. KUHN), schließlich vom Vitamin A im Rhodopsingleichgewicht (G. WALD).

Hormone sind erst in relativ geringer Anzahl als Enzyme (Hormozyme) isoliert worden; viele sehr wichtige Hormone sind in Proteine bzw. Nucleoproteide eingebaut.

Auch die Verbindungen der Nucleinsäuren, die mit spezifischen und unspezifischen Proteinen Nucleoproteide bilden, sind in diesem Zusammenhang zu nennen. Ribonucleinsäure steht, wie bereits erwähnt, in naher Beziehung zum Proteinaufbau in den Zellkernen. Es erhebt sich nun die Frage, ob die typischen Wuchsstoffe überwiegend im Zellkern oder im Plasma vorkommen, und wieviel davon in den Mitochondrien enthalten sind. Versuche, die im Anschluß an den Nachweis von Enzymen in Mitochondrien tierischer Organe (M. BRACCO und L. HELLER[13]) ausgeführt wurden, zeigten eine relativ niedrige Ribonucleinsäure-Konzentration in den cancerösen Mitochondrien und unter Verwendung eines Kressenwurzeltestes, wie ihn auch MOEWUS verwendet, das überwiegende Vorkommen von Wuchsstoffen im cancerösen Plasma, davon etwa 40% in den Mitochondrien.

Über einen bemerkenswerten neuro-regenerativen Wuchsstoff berichten B. KOECHLIN und A. v. MURALT[14].

## Antagonisten der Wuchsstoffe (Antibiotika)

Durch die Entdeckung von DOMAGK, daß durch Derivate von Sulfonamiden das Wachstum pathogener Bakterien im lebenden Organismus gehemmt wird und bakterielle Infektionskrankheiten geheilt werden, ist eine neue Periode in der Entwicklung der Chemotherapie eingeleitet worden. Ich brauche nur daran zu erinnern, daß auf die Sulfonamide bald das Penicillin, das Streptomycin (S. A. WAKSMAN) und eine große Zahl ähnlicher Antibiotika, später die p-Amino-salicylsäure und neuerdings das Isonicotinsäureamid (Neoteben) folgten, auf die ich hier nicht näher eingehen kann.

Die *Wirkungsweise* der Wachstumsantagonisten der

[8] A. FISCHER, *Biology of Tissue Cells*, Kopenhagen 1946.
[9] H. LETTRÉ, Ergebn. Enzymforsch. *10*, 269 (1949). – Z. Elektrochem. *55*, 531 (1951).
[10] J. BRACHET, *Embryologie chimique*, Liège et Paris 1945; Nature *168*, 205 (1951).
[11] Siehe hierzu auch E. RERABEK und J. RERABEK, Z. Zellforsch. *36*, 503 (1952).
[12] H. v. EULER und L. HELLER, Ark. Kemi *1*, 293 (1950).
[13] H. v. EULER, M. BRACCO und L. HELLER, C. R. Acad. Sci. (Paris) *223*, 16 (1948).
[14] Helv. Chim. Acta *30*, 519 (1947).

pathogenen Bakterien ist vermutlich recht verschieden. In einer Reihe von Fällen tritt ein Antibiotikum vom Typus des Sulfonamids mit einem strukturanalogen Vitamin, wie p-Aminobenzoesäure, in Konkurrenz und verdrängt es aus seiner Bindung mit Proteinen der Zellen. In anderen Fällen bindet das Antibiotikum wichtige Oligometalle, wie Cu, Zn oder Co, und entzieht sie den enzymatisch wirksamen spezifischen Metallproteinen, die dadurch inaktiviert werden. Nicht selten wirkt der Antagonist eines Wuchsstoffes dadurch, daß er in dessen *enzymatische Synthese* eingreift. Da zur Entwicklung von Bakterien meist nur minimale Mengen Wuchsstoff zur Verfügung stehen, wird es verständlich, daß zu ihrer Inaktivierung schon minimale Mengen ihrer Antagonisten ausreichen.

Der Effekt mancher zunächst hochwirksamer Antibiotika wird vermindert durch den Umstand, daß Bakterien sich allmählich an dieselben *anpassen*, also gegen dieselben – durch einen noch vollständiger aufzuklärenden Vorgang – resistenter werden.

Eine wichtige Aufgabe im Gebiet der Antagonisten bildet die Erforschung effektiver Antibiotika gegen *Viren*, die filtrierbaren, submikroskopischen Krankheitserreger, die – im Gegensatz zu den Bakterien – sich nur in einem lebenden Medium, in lebenden Zellen, vermehren können.

Ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen den pflanzenpathogenen Viren vom Typus des Tabakmosaikvirus – man verdankt dem Tübinger Institut für Virusforschung (G. SCHRAMM) wertvolle Aufschlüsse über den Bau dieses Nucleoproteids – und den tierpathogenen Virusarten, mit sehr viel höheren Molekulargewichten. Diese Komplexe scheinen nur einige spezifische Enzyme, und zwar in geringer Menge, zu enthalten. Mit diesem Befund steht wohl ihre hohe Resistenz gegen Enzymgifte und gegen sonst hochwirksame Antibiotika in Übereinstimmung (Thiourazil soll Tabakmosaikvirus schädigen). Nur die höchstmolekularen Viren, die sich schon den Mikroorganismen nähern (Viren der Psittacosis, der Lymphogranulomatosis, einige Pockenviren) zeigen eine etwas geringere Resistenz z. B. gegen Aureomycin; gegen die Rickettsien, die eine Zwischenstellung zwischen den Viren und den Bakterien einnehmen, haben sich Aureomycin (LENETTE, W. MOHR) und Terramycin (TH. E. WOODWARD und Mitarbeiter[15], R. SIEGERT) wirksam erwiesen.

### Wuchsstoffe und ihre Antagonisten in Tumoren

Wir kehren nun zurück zu einem Wachstumsvorgang an tierischen Geweben, und zwar zu einem Wachstum, das wir nicht durch Ergone zu befördern, sondern im Gegenteil zu *hemmen* suchen: zu dem Wachstum der *bösartigen Tumoren*, seit langem eines der großen biologischen und medizinischen Probleme, in letzter Zeit, besonders in den USA, der Gegenstand zahlloser Versuche, deren Ziel, die Heilung durch chemotherapeutische Mittel, zwar noch nicht erreicht ist, Versuche, die aber doch zu gewissen Einsichten in die Biochemie der Krebskrankheiten geführt haben.

Die in den letzten Dezennien viel bearbeiteten sogenannten cancerogenen Substanzen, mit denen es gelingt, an Tieren Tumoren hervorzurufen, sind nicht zu den Wuchsstoffen zu zählen, wenn auch an manchen unter ihnen solche Effekte gefunden wurden. Wir wollen ihre Wirkungsweise hier nicht näher besprechen, sondern uns auf die *Vermehrung* der Krebszellen bzw. die Vergrößerung der Krebsgewebe konzentrieren.

Auch in Krebsgeweben sowie in ihrer Umgebung im cancerösen Organismus findet man also Wuchsstoffe. Impft man einige mg eines Tumors, z. B. eines JENSEN-Sarkoms der Ratte, in eine normale Ratte des gleichen Stammes über, so ist, wie Versuche gezeigt haben, die Entwicklungsfähigkeit des eingeimpften Tumorgewebes, seine *Virulenz*, von dessen Gehalt an Wuchsstoffen abhängig; ob diese Wuchsstoffe durchwegs mit denen der normalen Gewebe identisch sind, läßt sich noch nicht sagen. Man weiß aber durch die Ergebnisse von UHLENHUTH und BASHFORD, besonders aber durch die neueren Versuche von DOMAGK und HACKMANN, daß eingeimpfte oder durch cancerogene Stoffe hervorgerufene Krebsgewebe, z. B. Sarkome, im Wirtsorganismus eine Immunität oder Resistenz hervorrufen, welche der Entwicklung des Tumors entgegenwirkt.

Die verschiedenen tierischen Organe weisen eine ungleiche Resistenz gegen Tumoren auf; daß sich in der Milz nur selten Metastasen entwickeln, kann nach Resultaten von DOMAGK, K. H. BAUER, RONDONI als feststehende Tatsache angesehen werden. Die Widersprüche, welche man in der Fachliteratur über die in den Tumoren auftretenden Ergone findet, dürften zum größten Teil auf dem Umstand beruhen, daß in vielen Tumoren *gleichzeitig* Wuchsstoffe und ihre Antagonisten vorkommen, die oft nicht erkannt wurden, da sich ihre Wirkungen kompensieren.

Welche Wuchsstoffe und welche Schutzstoffe sind hier wirksam?

Das normale Tier kann sich gegen die Ausbreitung eines von einem gleichstammigen Tier transplantierten Tumors auf verschiedene Weise schützen:

1. Durch Ausbildung eines cancerolytischen, als «Antikörper» fungierenden Enzymsystems. Der Mechanismus der Bildung antitumoraler Stoffe sowie die genauere Lokalisierung ihres Entstehens sind noch unklar. Der oft als «Antikörper» angesprochene Wirkstoff scheint nach unseren orientierenden Versuchen die Labilität eines Enzyms, etwa einer Nucleoprotease(?), zu besitzen.

2. Durch Vermehrung und Aktivierung seiner eigenen Wachstumsergone (Hormone, Vitamine, Coenzyme). Von manchen Forschern wird angenommen, daß auch der menschliche Organismus durch den in dieser Weise verbesserten Stoffwechsel den Angriff von seiten der Krebszellen überwindet (Selbstheilung). Die anschei-

[15] TH. E. WOODWARD und Mitarbeiter, Ann. N. Y. Acad. Sci. *53*, 395 (1950).

nende Unabhängigkeit des malignen Wachstums von regulativen Vorgängen, von Organisatoren, läßt vermuten, daß eine wesentliche anticanceröse Wirkung des normalen Organismus darin liegt, daß nur normale, nicht aber canceröse Gewebe vom übergeordneten Wachstumshormon des Hypophysenvorderlappens stimuliert werden. Die psychische Beeinflussung des Krebsabwehrkampfes hat dort wohl auch ihren Ausgangspunkt. Mit zunehmender Atrophie des Hypophysenvorderlappens bei hohem Alter nimmt diese Begünstigung des normalen Wachstums immer mehr ab.

3. Durch Hemmung oder Modifikation der Nahrungszufuhr zum Tumor und damit durch Beeinflussung des Stoffwechsels. Die Tatsache, daß die Tumorzellen cytochromdefekt sind, d. h. arm an den Komponenten des KEILINschen Cytochrom-Systems, besonders an Cytochrom c, Cytochromoxydase, Diaphorase und Succinodehydrase sowie der Cozymase, wie auch die anomale Konzentration von Cystein und reduziertem Glutathion, betrachte ich als *eine Folge*, seltener *als eine Ursache* der cancerösen Entartung.

Auch bei den *Hepatomen*, den Tumoren, die in der Leber von Versuchstieren (Ratten) auftreten, wenn man ihnen als cancerogene Substanz mit der Nahrung sogenanntes Buttergelb, Dimethyl-p-Aminoazobenzol, gibt, erweist sich das Cytochrom-System erniedrigt. Neben diesem wichtigsten Oxydo-Reduktions-System und dem damit zusammenhängenden Isocitronensäurezyklus (MARTIUS) spielt ein weiteres Redox-System, dessen zentrales Glied die Ascorbinsäure ist, oft eine wesentliche Rolle. Speziell an den Organen der Leber der Buttergelb-Ratten traten jedoch keine bemerkenswerten Abweichungen vom normalen Ascorbinsäuregehalt regelmässig auf.

Schon bevor durch die Buttergelbbehandlung die Hepatome fertig gebildet sind, verändert sich der Enzymgehalt nicht nur der Leber (alkalische Phosphatase, Katalase), sondern auch des Blutes. Wie bei Trägern anderer Tumore ist der Brenztraubensäuregehalt[16] auf das Zwei- bis Dreifache des normalen Wertes erhöht.

Die neueren Untersuchungen von DRUCKREY[17] sowie die daran anknüpfenden Erwägungen und Schlüsse von BUTENANDT und DRUCKREY haben die Aufmerksamkeit wieder auf die Fähigkeit des Buttergelbs und anderer Azofarbstoffe gelenkt, Hepatome an Ratten hervorzurufen.

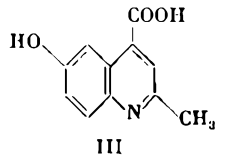
DRUCKREY sieht die Summationswirkung der täglichen Buttergelbdosen als allgemein sichergestellte Tatsache an.

Über die an Buttergelb und seinen Derivaten in der Leber eintretenden chemischen Vorgänge ist bisher, besonders durch die Untersuchungen von J. und E. MILLER[18], E. S. STEVENSON, DOBRINER und RHOADS[19], C. J. KENSLER und Mitarbeiter[20] folgendes bekanntgeworden: Buttergelb wird im Rattenorganismus teils demethyliert, teils an Zellbestandteile fixiert (MILLER), teils reduktiv gespalten, und zwar zu Anilin (Dimethylanilin), Dimethyl-p-Phenylen-diamin, p-Phenylen-diamin und wird weiterhin in p-Aminophenol und in Oxydationsprodukte desselben verwandelt. Umlagerung von p-Phenylendiamin in Benzidin ist in Betracht gezogen worden.

Auch durch den Brei normaler sowie mit Buttergelb behandelter Ratten tritt Demethylierung und reduktive Spaltung des Azofarbstoffs ein. In dieser Hinsicht ist die Wirkungsweise des Buttergelbs leichter verfolgbar als die Wirkungsweise der cancerogenen Kohlenwasserstoffe, über deren Veränderung im Tierkörper noch sehr wenig Anhaltspunkte vorliegen. Es blieb also zu untersuchen, welche Reaktionen durch die genannten Spaltprodukte des Buttergelbs in der Leber nachgewiesen werden können. Ein brauchbares Hilfsmittel war uns dabei die empfindliche gelbrote Farbenreaktion des p-Phenylendiamins mit Triose-Redukton[21].

Unter den Reaktionen des Buttergelbs und einiger seiner Spaltprodukte in der Leber kommen zunächst diejenigen in Betracht, welche nach MILLER die Fixierungen an Zellbestandteile vermitteln. Unter den Inhaltstoffen und Stoffwechselprodukten der Leber erwiesen sich ferner die bereits erwähnte Dehydroascorbinsäure sowie die Brenztraubensäure als besonders reaktionsfähig. Ohne auf die Gesamtheit dieser Vorgänge hier näher einzugehen, seien hier nur einige der erhaltenen Substanzen erwähnt, deren Konstitution aufgeklärt werden konnte.

*p-Aminophenol* reagiert in wäßriger Lösung mit 2 Mol Brenztraubensäure unter lebhafter $CO_2$-Entwicklung und Abscheidung einer graugrünen kristallinischen Substanz, die durch Lösen in Alkali und Wiederfällen mit Essigsäure gereinigt werden kann. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel III:




III

Auch *p-Aminobenzoesäure*, die in der Leber allerdings nur in geringeren Mengen gefunden wird, reagiert mit 2 Mol Brenztraubensäure. Die präparative Darstellung einer größeren Quantität dieses Produktes liefert dasselbe in Form farbloser Kristalle vom Smp. über 312°. Trotz seiner geringen Löslichkeit in Wasser konnte eine Hemmungswirkung auf den Kressenwurzeltest beobachtet werden, dagegen (nach subkutaner Injektion

[16] H. v. EULER, L. AHLSTRÖM, I. RÖNNESTAM und I. PETTERSSON, Z. Krebsforsch. *55*, 15 (1944).

[17] H. DRUCKREY, Z. Krebsforsch. *57*, 70 (1950); Arzneimittel-Forsch. *1*, 383 (1951).

[18] E. und J. MILLER, *The Biochemistry of Hepatic Carcigenesis* (deutsch von H. NOTHDURFT, Verlag Unger & Domröse, S. 195). Daselbst ausführliche Literatur.

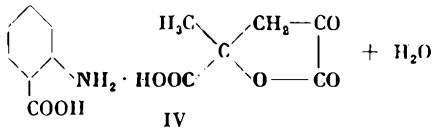
[19] E. S. STEVENSON, K. DOBRINER und C. P. RHOADS, Cancer Res. *2*, 160 (1942).

[20] C. J. KENSLER und Mitarbeiter, Cancer Res. *2*, 1 (1942). Siehe auch R. KUHN und H. BEINERT, Chem. Ber. *76*, 904 (1943).

[21] H. v. EULER und H. HASSELQUIST, Ark. Kemi *5*, 12 (1952).

einer wäßrigen Suspension) keine Einwirkung auf die Hepatomentwicklung.

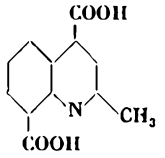
o-*Aminobenzoesäure* (Anthranilsäure) liefert mit 2 Mol Brenztraubensäure mehrere Produkte: Schon bei Zimmertemperatur entsteht innerhalb zwei Stunden unter Vermittlung eines bei 167° schmelzenden Stoffes, nach Umkristallisieren aus Benzol unter $CO_2$-Entwicklung, eine Substanz vom Smp. 181° (Formel IV), die sich in



IV

siedendem Wasser leicht löst und sich dabei in die gelbe Substanz (Formel V) umlagert.

Die Substanz V nimmt im sichtbaren (am leichtesten im blauen) Licht eine grüne Farbe an, wird aber im Dunkeln nach einem bis zwei Tagen wieder, wie ursprünglich, gelb.



V

Diese Substanz ist bakteriostatisch und im Kressenwurzeltest wirksam. Unter welchen Umständen anticancerogene Wirkungen an Buttergelbratten bzw. an JENSEN-Sarkomratten eintreten, kann erst an Hand eines größeren Versuchsmaterials festgestellt werden.

Über das Produkt aus Brenztraubensäure und *p-Phenylendiamin* wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

# Die automatische Regelung von Rektifikationskolonnen im Laboratorium

Von Dr. H. ABEGG

Holzverzuckerungs AG., Domat / Ems

Der erfolgreiche Betrieb von Rektifikationskolonnen im Laboratorium hängt in hohem Maße von der Einhaltung der vorgeschriebenen Destillationsbedingungen ab. Der Verfasser hat die Bedingungen in dieser Zeitschrift bereits beschrieben[1]. Sie erstrecken sich auf die richtige Wahl der Destillationsgeschwindigkeit, des Rücklaufverhältnisses, auf die genaue Verfolgung der Temperaturdestillationskurve, auf die Einstellung der Mantelheizung sowie auf die Konstanthaltung des Vakuums bei Vakuumdestillationen und die richtige Kühlwasserversorgung. Die Laboratoriumsfraktionierung nimmt gewöhnlich sehr viel Zeit in Anspruch, und so ist es nicht verwunderlich, daß ein Laborant oft tagelang nichts weiter zu tun hat, als während einer einzigen Destillation alle vorgeschriebenen Bedingungen zu überprüfen und unter Umständen mühsam einzustellen. Es erhebt sich daher die Frage, ob man den notwendigerweise zeitraubenden Prozeß der Rektifikation so weit vereinfachen kann, daß während der Destillationszeit auch andere Arbeiten verrichtet werden können. Diese Frage kann in durchaus positivem Sinne beantwortet werden, da sich fast sämtliche Variablen ohne allzu großen Aufwand automatisch regeln lassen. Für die automatische Anpassung des Rücklaufverhältnisses an die Schwierigkeit der Trennung eines Stoffgemisches befindet sich eine neuartige Vorrichtung im Versuchsstadium.

## I. Regelung der Destillationsgeschwindigkeit

Es soll nun der Reihe nach die Regelung der verschiedenen Variablen beschrieben werden, von denen die Destillationsgeschwindigkeit als besonders wichtig erscheint. Da im Laboratorium gewöhnlich mit Füllkörperkolonnen gearbeitet wird, ist die Konstanz der Destillationsgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Der Belastungsbereich einer Füllkörperkolonne ist verhältnismäßig klein. Zu hohe Belastung bringt die Kolonne zum Überfluten, während zu niedrige Belastung die Destillationszeit zu stark erhöht und unter Umständen die Wirksamkeit der Kolonne durch mangelhafte Verteilung des Rücklaufes über die Füllkörper beeinträchtigt. Die einfachste Methode, die Destillationsgeschwindigkeit konstant zu halten, besteht in der genauen Einhaltung eines bestimmten Staudruckes im Destillationskolben. Erfahrungsgemäß ist der Druckabfall längs einer Füllkörpersäule bei optimalem Durchsatz (gleichgültig, welche Größe und Form die Füllkörper haben) pro Längeneinheit annähernd konstant und beträgt ca. 7–10 cm WS/m Füllkörperschicht. Bei dieser Belastung erreicht die Kolonne ihr Optimum hinsichtlich Durchsatz und Wirksamkeit. Diese Erfahrung ermöglicht es, die Blasenbeheizung den optimalen Bedingungen anzupassen. Die einfachste Lösung besteht darin, ein Quecksilberkontaktmanometer zu verwenden, welches bei einem vorher festgesetzten Staudruck Kontakt gibt und die Kolbenheizung teilweise oder ganz ausschaltet

Mit Hilfe dieser Regelung ist es ohne Schwierigkeit möglich, die Destillationsgeschwindigkeit jeweils den veränderten Verhältnissen anzupassen, wenn die physikalischen Konstanten von Dampf und Flüssigkeit sich ändern. Leider haben Quecksilber-U-Rohr-Manometer die unangenehme Eigenschaft, daß bei direkter Betätigung eines Relais durch die unvermeidlichen Unterbrechungsfunken und sonstige Einflüsse die Queck-

[1] H. ABEGG, Chimia 2, 133 (1948).

silberoberfläche rasch verschmutzt, wobei die Kontaktgabe nicht mehr präzise ist. Außerdem ist der Staudruck einer normalen Rektifikationssäule von 1,60 m Länge mit nur etwa 15 cm WS, entsprechend ca. 12 mm Quecksilbersäule, reichlich klein, um eine ausgeglichene Regelung zu gestatten. Es besteht nun die Möglichkeit, eine andere Kontaktflüssigkeit mit niedrigerem spezifischem Gewicht zu verwenden, z.B. Glykol[2], doch ist hierzu ein sehr empfindliches Relais notwendig, dessen Stromaufnahme entsprechend der sehr geringen Leitfähigkeit des Glykols nur wenige Mikro-Ampère betragen darf. Als sehr zuverlässig hat sich die Kombination eines glykolgefüllten U-Rohres mit einem Glimmrelais erwiesen. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Glykols kann man einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zusetzen, wobei man gleichzeitig im Glykol ein wenig Methylrot auflöst, damit die Kontaktflüssigkeit im U-Rohr sichtbar gefärbt wird.

Das Glimmrelais besteht in der neueren Ausführung nur noch aus einer Glimmlampe mit Kaltkathode, Anode und Steuerelektrode sowie einem der Glimmröhre angepaßten Arbeitsstromrelais mit einer zusätzlichen kurzgeschlossenen Wicklung gegen Flattern. Da die zulässige Kontaktbelastung des von der Glimmröhre betätigten Relais gewöhnlich recht klein ist, wird durch dieses Relais ein stärkeres betätigt, welches dann seinerseits die Ein- und Ausschaltung der Heizung vornimmt. Besonders gut eignet sich hierzu ein Verzögerungsrelais mit einer Verzögerungszeit von einigen Sekunden, da so das Relais bei stoßweisem Sieden des Blaseninhaltes nicht bei jedem Stoß Kontakt gibt (Abb. 1).

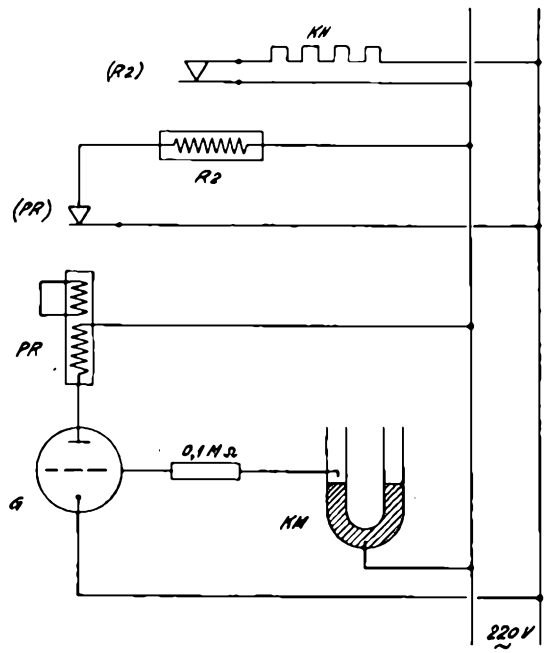



*Abb. 1. Automatische Regulierung der Kolbenheizung*
G Glimmröhre, PR Primärrelais, R2 Sekundärrelais, KM Kontaktmanometer, KH Kolbenheizung

[2] W.J. Runkel und D.M. Oldroyd, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) *18*, 81 (1946).

Die oben beschriebene Einrichtung hat sich als im höchsten Maße zuverlässig erwiesen. Der Verfasser hat mehrere derartige Glimmrelais ständig im Betrieb, und es sind in zwei Jahren keinerlei Störungen vorgekommen. Für den Fall, daß die Grundheizung falsch eingestellt wurde oder daß bei Versagen des Vakuumreglers bei Vakuumdestillationen die Verdampfung aus der Blase und damit der Staudruck zu stark zu- oder abnimmt, besteht noch die Möglichkeit, eine Sicherung in das System einzuschalten, welche die gesamte Heizung ausschaltet, wenn der Blasendruck zu hoch oder zu niedrig ist. Diese Sicherung besteht in einem zweiten glykolgefüllten U-Rohr mit Maximum- und Minimumkontakt, welches dem U-Rohr zur Staudruckregelung parallelgeschaltet wird. Die Kontakte dieses U-Rohres betätigen ein Glimmrelais, welches auf einen Stromimpuls hin die gesamte Heizung ausschaltet, wobei jedoch das Sekundärrelais bei Freigabe des Kontaktes nicht wieder einschalten darf, da andernfalls die Regelung von diesem Sicherungsmanometer übernommen und der Blasendruck dauernd zu hoch oder zu niedrig gehalten würde. Hierbei wird die Spule des Sekundärrelais bei angezogenem Anker durch ein Kontaktpaar des Relais selber erregt. Der Arbeitskontakt des Primärrelais wird diesem Kontaktpaar parallelgeschaltet, wobei in die Speiseleitung zum Relais ein Unterbrecherdruckknopf eingefügt ist, der nach Behebung der Störung das Relais wieder zu entriegeln erlaubt (Abb. 2).

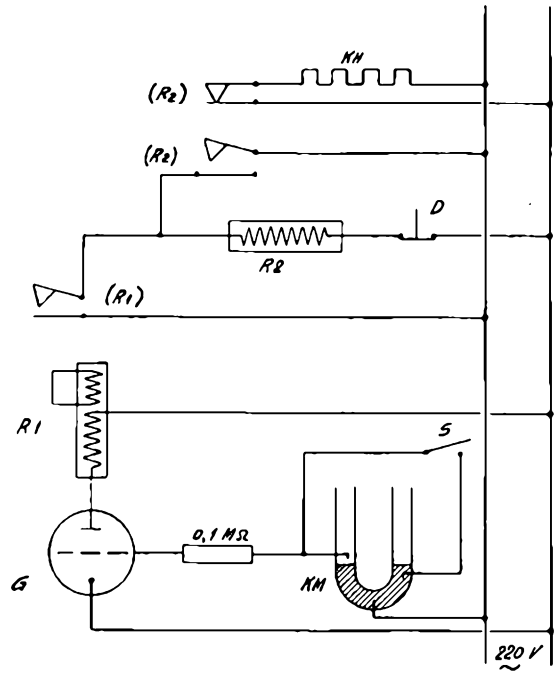



*Abb. 2. Differenzdrucksicherung*
G Glimmröhre, R1 Primärrelais, R2 Sekundärrelais, KM Kontaktmanometer, KH Kolbenheizung, D Drucktaste, S Ausschalter

Ein Ausschalter in der Leitung zum Minimalkontakt ermöglicht die Inbetriebnahme der Heizung bei dem Staudruck Null.

Ob man die gesamte Kolbenheizung ein- und ausschaltet oder ob man mit einer Grund- und einer Zusatzheizung arbeiten soll, hängt von der Art der Beheizung ab, je nachdem, ob man mit einer Flüssigkeitsbad- oder Luftheizung arbeitet. Zweckmäßig ist es allerdings wohl immer, nur einen Teil der Heizung ein- und auszuschalten. Das Heizungssystem könnte demnach mit Festwiderständen versehen sein, die durch einen Stufenschalter eingeschaltet werden können. Durch einen andern auf der gleichen Achse befestigten Stufenschalter kann ebenfalls über eine Reihe von Festwiderständen zu jeder der Grundheizungsstufen eine passende Regelheizung gleichzeitig eingeschaltet werden, so daß in jeder Schalterstellung etwa 30% der Heizleistung geregelt werden. Bequemer ist die Verwendung eines Reguliertransformators, wobei die Automatik einen Teil des Heizwiderstands über eine Anzapfung kurzschließt bzw. öffnet. Die Funktion der Regelung kann mit einer Signalglimmlampe verfolgt werden.

Ein vielumstrittener Punkt ist weiterhin die Anordnung des Staudruckmanometers. Es sind hierzu verschiedene sinnreiche Vorrichtungen vorgeschlagen worden[3]. Die Hauptschwierigkeit grundsätzlicher Art besteht darin, daß die Dämpfe aus dem Destillationskolben unter Verdrängung der in der Manometerleitung enthaltenen Luft leicht bis in das U-Rohr steigen können, wobei natürlich Druckablesung und Regelung unmöglich werden. Wichtig ist vor allem, daß das U-Rohr höher montiert wird als der Druckabnahmestutzen des Kolbens. Das Eindringen von Dämpfen kann hierbei wirksam verhindert werden, wenn man für eine sehr gute Wärmeisolation, einen großen Querschnitt und ein genügendes Gefälle der Druckübertragungsleitung sorgt. Ein künstliches Kühlen der Manometerleitung (um das Eindringen von Dämpfen in das U-Rohr zu verhindern) bewirkt gerade das Gegenteil, da die Dämpfe durch die Kühlung angezogen werden und das Kondensat gegen die Dampfströmung meistens nicht abfließen kann und so die Leitung verstopft.

## II. Die Temperaturmessung

Eine Rektifikation ist naturgemäß nur unter genauer Verfolgung der Kopftemperatur der Kolonne oder irgendeiner geeigneten physikalischen Eigenschaft, wie Dichte, Brechungsindex, Dielektrizitätskonstante des Destillats, möglich. Zur Temperaturmessung werden in einfachen Fällen Quecksilberthermometer verwandt, die allerdings bei höheren Kolonnen nur mühsam mit genügender Sorgfalt abgelesen werden können. Auch müssen hierbei die Kolonnenköpfe verhältnismäßig groß sein, damit das gesamte Thermometer vom Dampf umspült werden kann, wenn man nicht bei einem eingesetzten Thermometer eine Fadenkorrektur anbringen will. Zweckmäßig wird immer die elektrische Temperaturmessung sein. Ob man Widerstandsthermometer oder Thermoelemente verwendet, hängt vom einzelnen Fall (z. B. der Größe der Kolonne) und von den Kosten ab, die man aufwenden will. Thermoelemente haben den Vorzug der einfachen Installation und eines geringen Platzbedarfs. Ihre Herstellung und die dazu erforderlichen Meßgeräte sind billig. Widerstandsthermometer und die dazu gehörigen Ablesegeräte sind hingegen relativ kostspielig, gestatten aber eine erheblich genauere Temperaturmessung als Thermoelemente. Auch ist es möglich, mit den verschiedensten und stark auseinandergezogenen Meßbereichen zu arbeiten. Ein auf eine Bezugstemperatur eingestellter zweiter Fühler wie bei Verwendung von Thermoelementen ist nicht notwendig. Allerdings ist der Platzbedarf eines Widerstandsthermometers größer, so daß man in kleinen analytischen Kolonnen notgedrungen nur mit Thermoelementen arbeiten kann. Wo immer möglich, sollte man jedoch Widerstandsthermometer wegen der guten Reproduzierbarkeit der Temperatur und wegen ihrer hohen Eichgenauigkeit verwenden. Zur automatischen Aufzeichnung der Temperatur nimmt man einen gewöhnlichen Fallbügelschreiber in Drehspul- (bei Thermoelementen) bzw. Kreuzspulausführung (bei Widerstandsthermometern) oder bei erhöhten Ansprüchen an die Genauigkeit auch zur Registrierung ein selbstabgleichendes Potentiometer bzw. eine selbstabgleichende Meßbrücke. Die Genauigkeit der Fallbügelschreiber ist etwa 1% vom Skalenbereich, bei selbstabgleichenden Potentiometern und Meßbrücken dagegen 0,3%. Registrierende Potentiometer und Widerstandsmeßbrücken sind anderseits ganz erheblich kostspieliger als Fallbügelschreiber, und bei sorgfältiger Auswahl der einzelnen Komponenten der Temperaturmessung und bei eventueller Eichung ergeben auch die Fallbügelschreiber genügend genaue Resultate. Im allgemeinen kommt man mit drei Temperaturmeßstellen aus; sie betreffen die Kopf-, die Kolben- und die Manteltemperatur. Falls die Mantelheizung aus mehreren voneinander unabhängigen Sektionen besteht, erhöht sich entsprechend die Zahl der Meßpunkte. Widerstandsthermometer aus in Hartglas eingeschmolzenem Platindraht können ohne Schutzhülle in den Kolonnenkopf eingebaut werden, wenn man dafür sorgt, daß die Ableitungsdrähte durch eine aufgekittete Hülse geschützt werden. Sicherer jedoch ist das Einsetzen in ein mit Schliff versehenes Glasrohr, weil dabei die Schwierigkeiten einer einwandfreien Verkittung des Widerstandsthermometers mit der Metallhülse fortfallen. Da die Destillationstemperatur sich sowieso nur sehr langsam verändert, wird ohnehin keine große Ansprechgeschwindigkeit verlangt. Der Wärmeübergang vom Glasrohr zum Widerstandselement kann bedeutend erhöht werden, wenn man Quecksilber oder notfalls Öl in das Glasrohr gibt. Zu beachten ist, daß nur so viel Quecksilber eingefüllt wird, daß das sich ausdehnende Metall bei der höchsten Temperatur gerade die Ableitungsdrähte nicht berührt. Thermoelemente müssen wegen Korrosionsgefahr grundsätzlich im Schutzrohr angewandt werden.

[3] H. Stage, Chem.-Ing.-Techn. 22, 374 (1950).

### III. Regelung der Mantelheizung

Wenn man eine Kolonne mit Hochvakuumisolation verwendet, benötigt man in manchen Fällen keine zusätzliche Mantelheizung. Ist jedoch der Hochvakuummantel nicht erstklassig oder hat die Kolonne einen kleineren Durchmesser als etwa 25 mm, sollte man unbedingt eine Mantelheizung hinzuziehen, welche dann aber nur verhältnismäßig grob eingestellt zu werden braucht, da die Hauptisolation durch den Hochvakuummantel erfolgt. Hierbei erübrigt sich eine automatische Regelung der Mantelheizung. Man hat nur die Temperatur zu verfolgen und gelegentlich im Verlaufe der Destillation die Heizung nachzustellen, wobei Fehleinstellungen bis zu ± 40° durchaus erlaubt sind. Besitzt man keine Hochvakuumisolation, so ist man gezwungen, die Mantelheizung sehr sorgfältig dem Temperaturgefälle der Kolonne anzupassen. Man kommt dann auch gewöhnlich nicht mit einer Mantelheizung aus, welche sich über die ganze Kolonne erstreckt, sondern muß mindestens zwei, wenn nicht mehr Unterteilungen vornehmen, wobei die einzelnen Sektionen so beheizt werden müssen, daß die Manteltemperatur nur um wenige Grade von der Temperatur im Innern der Kolonne abweicht. Wie man leicht sieht, ist die genaue Einhaltung der Temperatur der einzelnen Heizsektionen außerordentlich kompliziert, und eine automatische Regelung ist wohl gerade hier gebieterisch notwendig. Die Automatisierung der Mantelheizung läßt sich relativ einfach gestalten, indem man nach einem Vorschlag von KOLLING und TRAMM[1] mit einem Luftdifferentialthermometer arbeitet. Hiernach verbindet man einen mit Luft gefüllten Fühler innerhalb der Kolonne mit einem gleichen Fühler im Kolonnenmantel über ein U-Rohr, welches Quecksilber als Kontaktgeber enthält. Wenn die Temperaturen an beiden Fühlern gleich sind, befindet sich das Quecksilber des U-Rohres in beiden Schenkeln in der gleichen Höhe, wobei kein Kontakt gegeben wird. Steigt die Temperatur innerhalb der Kolonne, so entsteht ein Differenzdruck, hervorgerufen durch die Temperaturdifferenz des Mantels und des Kolonneninnern, wobei das Quecksilber Kontakt gibt und über ein Relais die Mantelheizung solange einschaltet, bis die Temperatur beider Fühler wieder gleich ist. Diese Regelung ist jedoch nur annehmbar, wenn die Mantelheizung nur aus einer Sektion besteht, da die Fühler zu groß für das Innere des Kolonnenrohrs sind und daher die Heizung nur auf die Kopftemperatur abgeglichen werden kann. In etwas kostspieligerer Weise und wenn mehrere Sektionen geregelt werden sollen, kann man auch mit Thermoelementen über einen elektrischen Temperaturregler (z. B. Fallbügelregler) arbeiten, wobei gleichzeitig die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Kolonneninnerem angezeigt wird (Abb. 3). Diese Regelung ist wegen der annähernden Punktförmigkeit der Temperaturfühler korrekter als diejenige mit Luftthermometern, da diese

[1] H. KOLLING und H. TRAMM, Chem.-Ing.-Techn. *21*, 9 (1949).

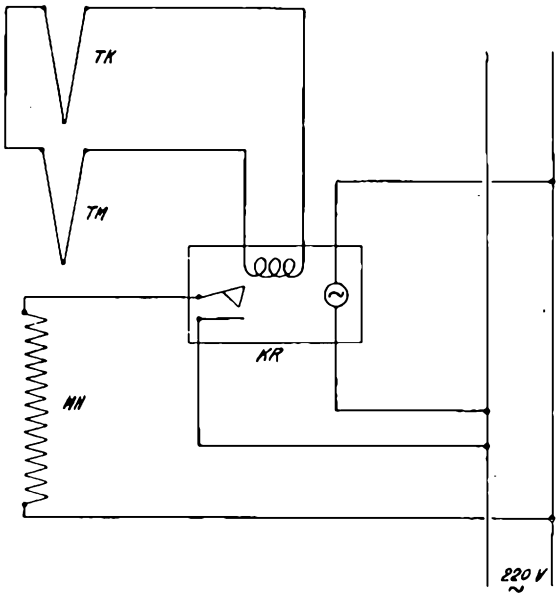



*Abb. 3. Automatische Regelung der Mantelheizung*
TK Thermoelement im Kolonnenkopf, TM Thermoelement an Mantelheizung, MH Mantelheizung, KR Kleinregler

infolge ihrer größeren Länge nur einen Temperaturdurchschnittswert ergeben und man daher bei großem Temperaturgefälle mit erheblichen Fehleinstellungen rechnen muß. Selbstverständlich muß jede Heizsektion ihre eigene Regelung erhalten, wodurch das System unter Umständen recht kompliziert wird.

### IV. Die Regelung des Rücklaufverhältnisses

Bei einfachen Rektifikationskolonnen erfolgt die Destillatabnahme gewöhnlich durch Glashähne. Die Destillationsköpfe sind dann zweckmäßigerweise so ausgebildet, daß der gesamte Dampf vollkommen niedergeschlagen wird und die Flüssigkeit von einer sichtbaren Tropfspitze in die Kolonne zurückfließt. Durch Abzählung der Tropfen von Rücklauf und hiervon abgezweigtem Destillat in der Zeiteinheit kann mittels des Glashahns zur Destillatabnahme jedes gewünschte Rücklaufverhältnis eingestellt werden. Dieses Verfahren weist verschiedene Nachteile auf. Einmal ist eine dauernde Kontrolle mit der Stoppuhr notwendig, wobei bei größeren Kolonnen wegen des größeren Durchsatzes die Zählung der Rücklauftropfen zur Unmöglichkeit wird, dann aber ändern sich auch während der Destillation fortlaufend die Eigenschaften des flüssigen Produktes, wobei je nach Viskosität mehr oder weniger durch den fest eingestellten Glashahn fließt. Ferner muß die Bohrung des Glashahns so ausgebildet sein, daß die Möglichkeit besteht, auch sehr hohe Rücklaufverhältnisse, d. h. sehr kleine Destillatabnahmen, einzustellen. Die Bohrung ist dann so klein, daß die geringsten Fett- oder Schmutzteile den Durchgang behindern oder unmöglich machen. Weiterhin ist es sehr nachteilig, daß zweiphasige Flüssigkeiten die enge Bohrung gewöhnlich verstopfen. Selbst wenn keine regulären zweiphasigen Gemische

nach der Kondensation vorliegen, kann die geringste Menge Wasser bei der Destillation wasserunlöslicher Stoffe einen Wassertropfen an der Hahnbohrung bilden, welcher den Hahn vollkommen verstopft. Es ist daher unumgänglich, das mit dem Hahn eingestellte Rücklaufverhältnis in kurzen Abständen fortlaufend zu kontrollieren bzw. Schmutz und Wasser aus der Bohrung zu entfernen.

Seit einigen Jahren hat sich nun, besonders in den Vereinigten Staaten, die intermittierende Abnahme des Destillates durch magnetisch betätigte Vorrichtungen, jedenfalls bei größeren Laboratoriumsapparaten, fast vollkommen durchgesetzt. Die Anordnung gestattet nicht nur, ein vollkommen korrektes Rücklaufverhältnis während der ganzen Destillation aufrechtzuerhalten, sondern auch ohne weiteres zweiphasig kondensierende Gemische zu verarbeiten. Je nach den Gegebenheiten verwendet man einen Destillationskopf, welcher den Dampf oder das Kondensat im vorgeschriebenen Rücklaufverhältnis in Destillat und Rücklauf aufteilt. Im allgemeinen wird man die Aufteilung des Dampfs wegen der einfacheren Anordnung vorziehen. Nach diesem Prinzip werden die Dämpfe während der Rücklaufperiode im Kondensator vollkommen niedergeschlagen und fließen als Kondensat in die Kolonne zurück. Dies ist die Periode des totalen Rücklaufs. In bestimmten Zeitabständen wird durch ein magnetisch betätigtes Kugelventil der Weg der Dämpfe zum Kondensator verschlossen und gleichzeitig der vorher verschlossene Weg zum Destillatkühler geöffnet. Die gesamten Dämpfe strömen dann durch den Destillatkühler in die Vorlage (Abb. 4). Außer dem magnetisch betätigten Ventil und der Magnetspule benötigt man also einen Impulsgeber (timer), welcher in einem festgesetzten Zyklus (z. B. 1 Minute)

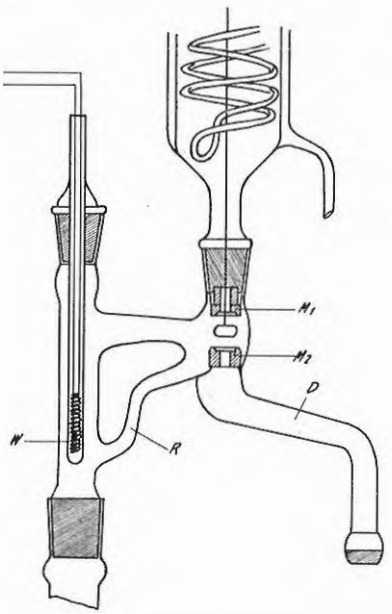



*Abb. 4. Kolonnenkopf*

W Widerstandsthermometer, R Rücklaufleitung, D Destillatleitung
$M_2$ + $M_1$ Einsätze aus nichtrostendem Stahl

der Magnetspule während einer einstellbaren Zeit Strom zuführt. Die Konstanz des Rücklaufverhältnisses ist somit durch die Genauigkeit der Zeitimpulse des Impulsgebers gegeben.

Bei der Aufteilung des Kondensates in Rücklauf und Destillat kann man so verfahren, daß man durch eine bewegliche, mit einem eingeschmolzenen Eisenkern versehene Abtropfspitze während der Rücklaufperiode das gesamte Kondensat in die Kolonne zurücktropfen läßt, während die Abtropfspitze bei der Destillatabnahme durch einen Elektromagneten über eine Öffnung bewegt wird, durch welche das Destillat abfließen kann. Diese Anordnung bewährt sich besonders bei kleineren Kolonnen für analytische Zwecke.

Im Laufe der Jahre wurde eine größere Anzahl von Vorschlägen für die magnetisch betätigte Abnahme des Destillates gemacht [5,6,7,8], deren Ausführung sich nach dem gegebenen Fall richtet. Als Impulsgeber verwendet man entweder mit Synchronmotoren angetriebene Aggregate oder elektronische Timer [9,10], welche in bestimmten Zeitabständen, die gewöhnlich 60 Sekunden betragen, während einer einstellbaren Zeit Strom auf den Magneten des umsteuerbaren Ventils geben. Häufig werden auch Timer verwandt, welche gestatten, sowohl die Öffnungszeit wie auch die Schließungszeit getrennt zu regulieren. Für die Magnetspule verwendet man zweckmäßig Gleichstrom, da bei Wechselstrom durch das unvermeidliche Spiel des Eisenkerns im Glasrohr unangenehme Geräusche entstehen können. Die Öffnungszeit kann durch eine Signallampe angezeigt werden.

Die oben beschriebene magnetische Abnahme erlaubt noch eine weitere Erleichterung. Versieht man das Temperaturregistrierinstrument mit einem Maximalkontakt, der bei Erreichung einer bestimmten einstellbaren Kopftemperatur den Stromkreis zum Magnetventil unterbricht, so kann man unbesorgt während einer Hauptfraktion mit einem niedrigen Rücklaufverhältnis, also hoher Destillatabnahme, arbeiten und verpaßt dennoch nicht den Anstieg der Temperatur bei Abnahme der Zwischenfraktion, während welcher bekanntlich mit einem höheren Rücklaufverhältnis gearbeitet werden muß. Wenn man beispielsweise Methanol und Äthanol zu trennen hat, so wird man während der Periode konstanter Temperatur reines Methanol bei niedrigem Rücklaufverhältnis abnehmen und gleichzeitig den Kontakt auf einen etwas höheren Temperaturwert einregulieren. Wenn infolge Verarmung des Gemisches an leichter siedendem Methanol während der Destillation die Rücklaufmenge nicht mehr reicht, um diese Temperatur

[5] F. C. Collins und V. Lantz, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) *18*, 673 (1946).
[6] Kieselbach, Anal. Chem. *19*, 815 (1947).
[7] C. K. Donnell und R. M. Kennedy, Proc. Amer. Petr. Inst. *26* (III), 23 (1946).
[8] H. J. Hall und F. L. Jonach, Proc. Amer. Petr. Inst. *26* (III), 48 (1946).
[9] R. B. Harvey, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) *18*, 331 (1946).
[10] H. E. Fischer, Anal. Chem. *20*, 982 (1948).

zu halten, und diese infolgedessen ansteigt, so schaltet sich automatisch die Destillatabnahme ab, wobei man diese Abschaltung mit einer Alarmglocke verbinden kann, die das Bedienungspersonal auf die Erreichung der Temperaturgrenze aufmerksam macht. Nach Höhersetzen der Temperatureinstellung am Registrierinstrument kann dann die Destillation mit hohem Rücklaufverhältnis fortgesetzt werden. Diese Einrichtung erlaubt also, während der Destillationszeit andere Arbeiten zu verrichten und damit erhebliche Zeit einzusparen, ohne daß der wichtige Temperaturanstieg während der Zwischenfraktion übersehen wird.

### V. Die Registrierung der anfallenden Destillatmenge

Für analytische Destillationen wäre eine automatische Registrierung der anfallenden Destillatmengen wünschenswert. Allerdings ist bisher in der Literatur kein wirklich brauchbarer Vorschlag zur Registrierung kleiner Flüssigkeitsmengen ohne Rücksicht auf wechselnde physikalische Konstanten, wie Dichte, Viskosität, Dielektrizitätskonstante usw., gemacht worden. Gerade während einer Destillation können sich aber diese Konstanten in hohem Maße verändern, da man es je nach Zahl der Fraktionen mit Produkten verschiedener Art zu tun hat. Alle Methoden, die auf der Basis des vom Stand abhängigen Flüssigkeitsdruckes beruhen, sind daher nicht anwendbar, da die Dichten der Destillate inkonstant sein können. Aus dem gleichen Grunde sind kapazitive Standmessungen wie auch Leitfähigkeitsmessungen und dergleichen unbrauchbar. Die Messung muß jedenfalls von der zu messenden Größe, dem Volumen, direkt ausgehen. Der Verfasser hat daher Versuche mittels einer Sperrschichtphotozelle durchgeführt, welche das Problem auf einfache Weise lösen können. Hierbei schwimmt eine sehr dünne, mit weißem Papier beklebte oder weiß angestrichene Korkscheibe mittels eines zentralen Drahtes zentriert auf der Destillatoberfläche und wird von oben seitlich von einer Lichtquelle beleuchtet. Neben der Lichtquelle, ebenfalls seitlich der Zentrierung, wird eine Sperrschichtphotozelle angeordnet, welche je nach Flüssigkeitsstand mehr oder weniger von der diffus zurückstrahlenden Korkscheibe beleuchtet wird. Der durch die Sperrschichtphotozelle erzeugte Strom kann mittels eines Fallbügelschreibers registriert werden. Um die nichtlineare Abhängigkeit der Rückstrahlung zu kompensieren, kann man der Destillatvorlage eine solche Form geben, daß sie sich nach unten verjüngt, so daß die Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke von der Destillatmenge linear ist.

### VI. Die Regelung des Vakuums

Bei Vakuumdestillationen ist die Konstanz des Druckes von Bedeutung, da bereits geringe Druckänderungen das Destillationsgleichgewicht der Kolonne stören und eine genaue Beurteilung der Temperaturdestillatvolumenkurve unmöglich machen. Gewöhnlich verwendet man Kontaktmanometer, die bei Erreichen eines bestimmten Unterdrucks durch einen Kontakt entweder direkt oder über ein Relais ein elektrisches Lufteinlaßventil öffnen. Der Verfasser hat eine solche Vorrichtung mit dem oben beschriebenen Glimmrelais ausgeführt. Sie besteht aus einem Glykol-U-Rohr-Manometer, dessen einer Schenkel teilweise stark erweitert ist. Beide Schenkel laufen oben zusammen und sind mit dem Vakuumsystem verbunden. Der stark erweiterte Schenkel kann oberhalb der Erweiterung durch einen Hahn verschlossen werden. In dem engen Schenkel des Manometers befinden sich eingeschmolzene Kontaktdrähte. Das Manometer wird mit Glykol soweit gefüllt, daß die beiden Kontaktdrähte nicht bedeckt sind (Abb. 5).

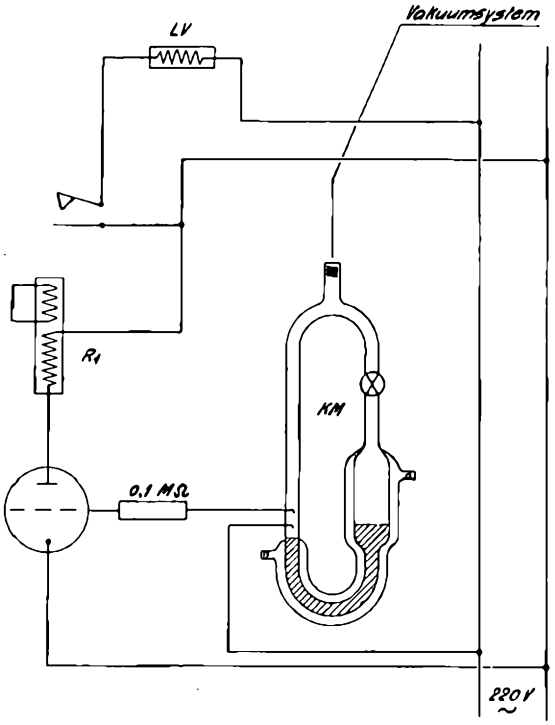



*Abb. 5. Elektrische Vakuumregulierung*
G Glimmröhre, R1 Primärrelais, LV magnetisches Lufteinlaßventil, KM Kontaktmanometer

Die Apparatur wird unter Beobachtung eines Quecksilbermanometers evakuiert, wobei man den Hahn oberhalb des erweiterten Schenkels des Glykolmanometers offenläßt und so den Druck in beiden Schenkeln gleich hält. Bei Erreichung des gewünschten Druckes wird der Hahn geschlossen, wobei in dem mit Kontakten versehenen Schenkel bei weiterer Evakuierung das Glykol steigt und die Kontakte kurz schließt. Über das bereits beschriebene Glimmrelais wird nun ein Lufteinlaßventil, dessen Durchgang zweckmäßigerweise mit einem ganz feinen Nadelventil eingestellt werden kann, betätigt. Der erweiterte Schenkel des Manometers, der das Bezugsgasvolumen enthält, sollte auf möglichst konstanter Temperatur gehalten werden, da Temperaturänderungen naturgemäß Druckänderungen und damit propor-

tional eine Verschiebung des eingestellen Vakuums bewirken. Um die Komplikation des Anbringens eines Thermostaten zu umgehen, läßt man das in die Destillationsapparatur eintretende Kühlwasser, noch bevor es durch irgendwelche andere Teile der Apparatur, wie Kondensatoren und Kühler, läuft, durch einen Kühlmantel um diesen erweiterten Schenkel fließen. Normalerweise ist hierbei bei einigermaßen gleichbleibender Wasserbelastung die Temperatur als hinreichend konstant zu betrachten. Jedenfalls sind die Abweichungen so klein und stellen sich gewöhnlich so langsam ein, daß eine gelegentliche Nachkontrolle genügt. Die Konstanz dieses Vakuumreglers mit Glykolfüllung übertrifft diejenige des Quecksilberkontaktmanometers bei weitem, da die Veränderung des Glykolstandes im Manometer natürlich entsprechend dem etwa 12mal kleineren spezifischen Gewichtes bei Druckänderungen auch etwa 12mal so groß ist. Bei der Konstruktion ist zu beachten, daß die Genauigkeit dieses Kontaktmanometers um so größer ist, je größer man das Bezugsgasvolumen im erweiterten Schenkel und je kleiner man die lichte Weite des Kontaktschenkels wählt.

Seit einigen Jahren sind in den Vereinigten Staaten die sogenannten «Cartesian Manostats» im Handel. Diese Manostaten sind tatsächlich für Vakuumarbeiten im Laboratorium außerordentlich brauchbar. Sie enthalten keine elektrischen Teile, und ihre Regelgenauigkeit ist je nach der Präzision der Ausführung ungewöhnlich hoch. Der Manostat besteht aus einem zylindrischen Mantel, der genauigkeitshalber zweckmäßig aus Metall angefertigt wird und durch welchen unten heraus geführt und oben offen zentral ein Rohr verläuft. Der

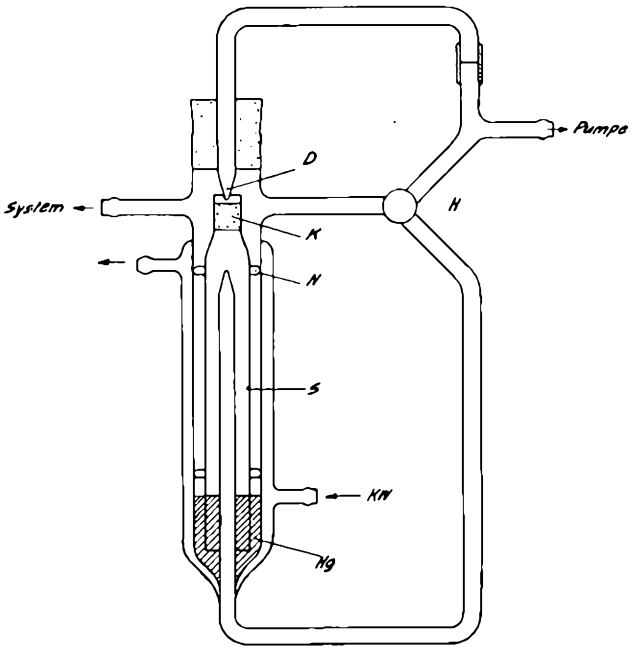



*Abb. 6. Cartesischer Manostat*

D Düse, K Gummidichtung, N Führungsnasen, S Schwimmer, KW Kühlwasser, Hg Quecksilber, H Dreiweghahn

Mantel wird mit wenig Quecksilber gefüllt und über das Zentralrohr eine ziemlich eng in den zylindrischen Mantel eingepaßte aber noch leicht bewegliche Glocke, ebenfalls aus Metall, gesetzt. Die Glocke enthält oben ein Gummiplättchen, über welchem sich eine Düse befindet (Abb. 6). Das zu evakuierende System wird an den Raum zwischen Mantel und Glocke angeschlossen und evakuiert, im einfachsten Falle durch die Düse. Vor der Düsenöffnung, nach der Pumpenseite zu, befindet sich eine Abzweigung, welche über einen Hahn mit dem Zentralrohr unterhalb der Glocke verbunden ist. Die Inbetriebnahme erfolgt nun so, daß man diesen Hahn öffnet und das System nach einem Vergleichsmanometer evakuiert. Dabei wird sowohl das System mit dem direkt verbundenen Außenraum der Glocke wie auch deren Innenraum in gleichem Maße ausgepumpt. Ist der gewünschte Unterdruck erreicht, wird der Hahn geschlossen, wobei der Druck im Raum unterhalb der Glocke von nun an konstant bleibt. Bei weiterem Pumpen ergibt sich daher ein Differenzdruck zwischen Innen- und Außenraum der Glocke, und das Quecksilber wird außerhalb der Glocke höher stehen als innerhalb. Dadurch beginnt sich die Glocke zu heben und mittels des Gummiplättchens die Düse zu schließen, so daß jede weitere Evakuierung unterbunden wird. Wenn der Druck im System durch Undichtigkeiten oder einen künstlichen Lufteinlaß dem Druck unter der Glocke etwa wieder gleich wird, senkt sich die Glocke und gibt die Düse wieder frei, wobei das System von neuem evakuiert wird. Ein Dreiweghahn gestattet die Evakuierung bis zum gewünschten Wert unter Umgehung der Düse.

Nach Berechnungen von R. GILMONT[11] ist die Regelgenauigkeit abhängig von dem Verhältnis der Fläche unterhalb der Glocke zu der Fläche des Spaltes zwischen Glocke und Mantel sowie auch von der Größe der Düse. Das Flächenverhältnis soll möglichst groß, die Düse dagegen so klein sein, daß noch eine genügende Saugeschwindigkeit verbleibt. Die ganze Apparatur läßt sich natürlich auch aus Glas anfertigen, wenn einigermaßen genau gearbeitet wird. Bei nicht ganz runden Glasröhren muß allerdings die Fläche des Spaltes zwischen Glocke und Mantel verhältnismäßig groß gewählt werden, worunter die Genauigkeit leidet. In den Vereinigten Staaten wird dieser cartesische Manostat mit verschiedenen Verbesserungen in Metallausführung für Laboratoriumszwecke in den Handel gebracht. Eine Verbesserung besteht beispielsweise darin, daß man die Düse in ihrer Höhe während des Betriebes verstellen kann. Man hat somit eine Möglichkeit zur Korrektur der Einstellung, falls nach dem Abschluß des Bezugsvakuumraumes der Druck nicht genau den gewünschten Wert erreicht. Ferner ist durch eine Neuerung gewährleistet, daß auch nach Lufteinbrüchen bis zu Atmosphärendruck das Bezugsvakuum unverändert beibehalten wird. Ebenso wie beim Glykolmanometer ist natürlich auch hier

[11] R. GILMONT, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) *18*, 633 (1946); Anal. Chem. *23*, 157 (1951).

auf Temperaturkonstanz zu achten, die bei dem in Metall ausgeführten Modell durch einfaches Überschieben eines Metallkühlmantels und Abdichten mittels Gummiringen erreicht werden kann. Auf diese Weise kann eine Genauigkeit der Druckhaltung von ± 0,1 mm im Bereich von 10–100 mm Hg erhalten werden.

Es ist zweckmäßig, in allen Vakuumsystemen von Destillationskolonnen eine Sicherung gegen plötzliche Lufteinbrüche anzubringen. Diese besteht aus einem einfachen Quecksilberkontaktmanometer, in gleicher Form wie das bereits erwähnte Glykolmanometer zur elektrischen Vakuumregelung, welches bei Abweichung des Druckes in der Apparatur vom eingestellten Wert Kontakt gibt. Durch den Kontakt wird über ein Relais die Kolbenheizung ausgeschaltet. Sie bleibt auch nach Wiederherstellung des gewünschten Vakuums ausgeschaltet, bis das Ausschaltrelais durch eine Entriegelung wieder freigegeben wird.

### VII. Sicherung gegen Ausfall von Kühlwasser

Sehr unangenehm ist bei Rektifikationen die Möglichkeit eines Kühlwasserausfalls oder Kühlwassermangels. Der Verfasser hat in seine Destillationsapparaturen eine einfache Sicherung eingesetzt. Hierbei wird der Wasserstrom verzweigt und lastet auf dem einen Schenkel eines Quecksilber-U-Rohres, wobei das Wasser dicht über der Quecksilberoberfläche durch einen einstellbaren Hahn abfließen kann (Abb. 7). Bei Kühlwasserausfall oder

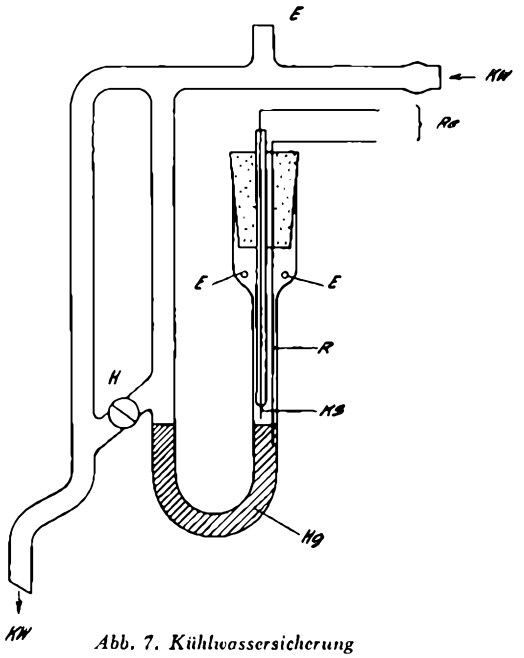



*Abb. 7. Kühlwassersicherung*

Hg Quecksilber, KS Kontaktspitze, KW Kühlwasser, E Entlüftung, Re zum Relais, R Stahldraht, H Absperrhahn

Kühlwassermangel läuft diese Wassermenge durch den mehr oder weniger geöffneten Hahn ab und läßt somit das Quecksilber in diesem Schenkel steigen, im andern fallen. Durch ein Ruhestromrelais wird die Kolbenheizung ausgeschaltet. Sie bleibt stromlos, auch wenn das Kühlwasser wieder zu laufen beginnt.

Alle diese Sicherungen wie diejenigen gegen zu hohen Staudruck, gegen Veränderung des eingestellten Vakuums und Wasserausfall können auf das gleiche Relais wirken, welches dann seinerseits die Kolbenheizung unterbricht. Das Relais ist absichtlich so ausgebildet, daß die Kolbenheizung bereits auf einen Stromimpuls hin ausgeschaltet wird und stromlos bleibt, weil anderenfalls je nachdem, ob etwas mehr oder weniger Wasser vorhanden ist, je nach den Schwankungen des Vakuums oder des Kolbenüberdruckes die Kolbenheizung in ständigem Wechsel aus- und eingeschaltet würde, wobei eine solche scheinbare Regelung infolge ihrer Grobheit für feinere Rektifikationen unbrauchbar wäre. Außerdem würde bei längeren Störungen das Destillationsgleichgewicht so verändert werden, daß ein selbständiges Anlaufen der Apparatur nur schädlich wirken kann.

### VIII. Kühlwasserthermostat

Sehr unangenehm ist bei Destillationen das Erstarren von Flüssigkeiten, deren Schmelzpunkt oberhalb der Kühlwassertemperatur liegt, in Kühlern und Leitungen. Hier hilft ein Kühlwasserthermostat, welcher aus einem zylindrischen Gefäß, gefüllt mit RASCHIG-Ringen, besteht und mit einer starken elektrischen Heizung versehen ist. Der Kühlwasserthermostat wird vom gesamten Kühlwasser durchflossen, wobei das Wasser auf die durch das Kontaktthermometer einstellbare, gewünschte Temperatur vorgewärmt wird. Zu beachten ist, daß nicht nur die Kondensatoren und Kühler mit temperiertem Kühlwasser beschickt werden müssen, sondern daß auch die Zuleitungen zu den Vorlagen und die Vorlagen selbst durch eine Ummantelung an das vorgewärmte Kühlwasser angeschlossen werden. Selbstverständlich müssen im Kühlwasserkreislauf alle Geräte, welche nicht temperiertes Kühlwasser benötigen, wie z. B. der cartesische Manostat und die Öldiffusionspumpe zur Mantelevakuierung (s. u.), vor den Thermostaten geschaltet werden.

### IX. Sicherung gegen Stromausfall

Da während einer Destillation auch mit einem Ausfall des Netzstromes gerechnet werden muß, ist es zweckmäßig, sich gegen die hieraus entstehenden Folgen zu schützen; denn schon nach einer Unterbrechung von einigen Minuten und plötzlichem Wiedereinsetzen des Stromes können sehr unangenehme Störungen auftreten, wie z. B. starke Siedeverzüge im Destillationskolben durch Verbrauch der Siedesteine, Zusammenbruch des voreingestellten Vakuums bei Vakuumdestillationen und Störung des Destillationsgleichgewichts. Am besten läßt man nach einem Stromausfall beim Wiedereinsetzen der Netzspannung die ganze Apparatur abgeschaltet, bis das Bedienungspersonal zur Stelle ist. Eine solche automatische Abschaltung erfolgt durch ein Halterelais, durch welches die gesamte Stromversorgung der Appa-

ratur geht und das nach Wiedereinsetzen der Spannung von Hand betätigt werden muß, ehe der Stromweg freigegeben wird.

### X. Die Anwendung der beschriebenen Regler und Sicherungen in einer Laboratoriumsapparatur

Fast alle soeben beschriebenen Möglichkeiten zur Automatisierung und Sicherung wurden vom Verfasser beim Bau einer Laboratoriumsdestillationsapparatur, die im folgenden beschrieben werden soll, verwandt (Abb. 8).

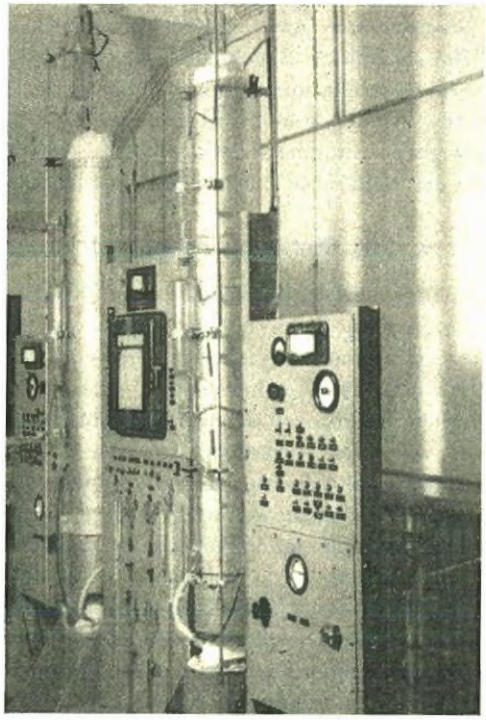


*Abb. 8. Gesamtansicht der Kolonnenapparatur*

Wie Abb. 8 zeigt, besteht die Apparatur aus zwei Rektifikationskolonnen, welche nur die Temperaturregistrierung, das Hochvakuumsystem und die Stromausfallsicherung gemeinsam haben. Die rechte Kolonne besitzt ein mit Hochvakuummantel versehenes 40-mm-Glasrohr von 2 m Länge, welches unten mit einem Kolben von 2–5 Litern Inhalt durch Schliffe verbunden ist. Der Kolben befindet sich in einem wärmeisolierten Gefäß, auf dessen Boden sich offene elektrisch geheizte Glühspiralen befinden. Der Kolonnenkopf ist nach dem Dampfteilungsprinzip konstruiert und der Dampf wird durch ein magnetisches Umsteuerventil im Verhältnis von Rücklauf zu Destillat aufgeteilt.

Der Destillationskolben enthält ein elektrisches Widerstandsthermometer zur Temperaturregistrierung, eine Siedekapillare bzw. eine Vorrichtung zur Probeentnahme und einen Anschluß zur Druckmessung. Das Kolonnenrohr ist mit Drahtspiralen aus rostfreiem Stahl 4 × 4 mm gefüllt. Diese haben die Form von RASCHIG-Ringen und bestehen aus sich berührenden Drahtwindungen. Im Kolonnenkopf befindet sich ein zweites Widerstandsthermometer in einem Glasschutzrohr mit Quecksilber gefüllt. Der Kondensator besitzt einen Außenwassermantel und innen eine vom gleichen Kühlwasser durchflossene Doppelspirale. Der Elektromagnet betätigt die Ventilkugel mittels eines dünnen Stabs aus rostfreiem Stahl durch die Kühlspirale hindurch (Abb. 4). Die Ventilsitze wie auch die Ventilkugel bestehen aus rostfreiem Stahl. Die Sitze dürfen nicht am Glas festgekittet werden, da es keinen Kitt gibt, der den thermischen und chemischen Beanspruchungen auf die Dauer gewachsen ist. Der obere Ventilsitz wird daher mit seinen Rändern gut auf den unteren Rand des Glasschliffs plan aufgeschliffen und durch Spiralfedern aus rostfreiem Stahl an Häkchen, innerhalb des Kühlerhalses, oberhalb des Schliffes gehalten. Der untere Ventilsitz muß nur abdichten, wenn die Ventilkugel auf ihm ruht, und es erübrigt sich daher, ihn besonders zu befestigen. Er wird ebenfalls so gut wie möglich auf einen Glasrohrstumpf, der zum Destillatkühler führt, aufgeschliffen. Von der rostfreien Ventilkugel wird oben und unten senkrecht zum Hubweg das zur Abdichtung unnötige Stück abgeschnitten, damit trotz kleinen Hubwegs die freigegebenen Querschnitte der Sitze möglichst groß sind.

Die Dämpfeleitung zu der mit Kühlwassermantel versehenen Vorlage verläuft durch einen Kugelkühler. An die Vorlage ist eine Vakuumschleuse für Vakuumdestillationen angeschlossen. Alle Teile, vom Kopf bis zur Vakuumschleuse, sind mit Kugelschliffen versehen, da die fortlaufend miteinander verbundenen Glasteile andernfalls sehr bruchgefährdet wären. Die Kolonne selbst ist mit einem Hochvakuummantel umgeben, welcher dauernd unter dem Vakuum einer Öldiffusionspumpe steht. Da trotz der Vakuumisolierung beim Destillieren sehr hochsiedender Substanzen der Wärmeabfluß zu groß ist, ist zur Unterstützung der adiabatischen Arbeitsweise der Kolonne eine zusätzliche Mantelheizung vorgesehen, welche automatisch in Funktion tritt, wenn eine Temperaturdifferenz von mehr als 5° zwischen Kopf und Mantel besteht. Der Außenmantel besteht aus Aluminiumrohr und ist mit Glaswolle gefüllt.

Der Staudruck im Kolben wird von einem Glykolkontaktmanometer angezeigt und konstant gehalten. Auf einem Vorwählschalter wird nach einem Amperemeter die Grundheizung eingestellt, wobei das Glykolmanometer die Zusatzheizung, die etwa 30 % der Grundheizung beträgt, ein- und ausschaltet. Eine Sicherung, die bei Versagen des Glykolmanometers den Heizstrom ausschaltet, ist vorgesehen. Die Blasen- und Kopftemperaturen werden von einer selbstabgleichenden Meßbrücke für Widerstandsthermometer registriert, welche gleichzeitig einen Maximalkontakt zur Verriegelung der Destillatabnahme enthält. Sicherungen gegen Kühlwasserausfall und Vakuumbruch sind vorhanden. Bei Überschreiten des Staudrucks, der vorhingestellten Grenztemperatur am Kopf, bei Kühlwasserausfall, Vakuumbruch, und Stromausfall ertönt eine Alarmglocke,

welche durch einen Druckknopf an einem speziellen Alarmrelais abgestellt werden kann, aber sofort nach Aufhören des Alarmimpulses automatisch wieder bei neuen Fehlern ertönen kann. Das Hochvakuumsystem zur Evakuierung der Hochvakuummäntel besteht aus einer rotierenden Ölluftpumpe für das Vorvakuum, einer Öldiffusionspumpe und einem Philips-Kaltkathodenvakuummeter, welches kontinuierlich den Druck im Hochvakuumsystem anzeigt. Jede Kolonne besitzt außerdem eine rotierende Ölluftpumpe für Vakuumdestillationen und ein Aktivkohlefilter gegen Eindringen von organischen Dämpfen in die Pumpe, einen cartesischen Manostaten und einen Kühlwasserthermostaten. Auf der Frontplatte wird der absolute Druck und der Unterdruck an zwei Quecksilbermanometern angezeigt. Das Rücklaufverhältnis wird durch einen mit Synchronmotor angetriebenen Zeitgeber geregelt. Die einstellbaren Rücklaufverhältnisse erstrecken sich kontinuierlich von 1:60 bis 1:2. Die Betätigung des Magnetventils wird durch eine Signallampe angezeigt.

Da die Destillationskolben infolge ihres großen Volumens bis zu 5 Litern ein sehr beträchtliches Gewicht haben, ist eine besondere Andruckvorrichtung vorgesehen. Diese besteht aus einem Heiztopf, an dessen oberem Rand vier starke Spiralfedern befestigt sind. Die Federn werden am unteren Ende von einem mit Asbest umwickelten Eisenring so zusammengehalten, daß ein normaler Rundkolben auf dem Umfang des Ringes gut aufliegt. Die Federspannung wird so gewählt, daß sie das Gewicht kompensieren kann und darüber hinaus noch einen gewissen Anpreßdruck an den unteren Kolonnenschliff zu liefern vermag. Das Gewicht des Heiztopfes und des Kolbens ist natürlich ziemlich groß und muß durch eine besondere Anhebevorrichtung gegen den Kolonnenschliff gedrückt werden. Diese Vorrichtung besteht aus einem Stativ, welches in jeder Höhe fixiert und mittels eines Hebelmechanismus gehoben und gesenkt werden kann. Der Kolben mit dem Heiztopf kann so ohne Schwierigkeiten von einer Person fest an die Kolonne angesetzt werden. Bis heute sind keinerlei Schliffbrüche durch Verkanten vorgekommen.

In der Normalausführung besteht die rechte Kolonne aus einem 2 m langen Rohr von 40 mm ⌀ mit 4 mm Drahtspiralen, die linke dagegen aus einem gleichlangen Rohr mit 26 mm ⌀ und 2 mm Drahtspiralen. Die Kolonnenmäntel sind durch zwei kräftige Schellen im Gestell befestigt, wobei die untere Schelle um ihre Achse drehbar ist. Die Schellen können leicht gelöst und die Mäntel nach vorn herausgezogen werden. So kann eine Kolonne bei Defekten schnell ausgewechselt oder – wenn der Wunsch besteht – ein anderer Kolonnentyp eingesetzt werden. Ein solcher Typ besteht beispielsweise aus einer Kolonne von 2 m Länge und 40 mm ⌀, gefüllt mit 6-mm-Drahtspiralen für Destillationen bei sehr niedrigem Druck. Natürlich muß man sich bei diesem Typ mit einer geringeren Trennschärfe abfinden. Die linke Kolonne mit 26 mm ⌀ eignet sich überhaupt nicht für Destillationen bei niedrigen Drucken.

Die Trennschärfe der linken Kolonne mit 2-mm-Drahtspiralen entspricht ungefähr 60 theoretischen Böden, die der rechten Kolonne mit 4-mm-Spiralen etwa 28 theoretischen Böden, geprüft mit einem Testgemisch aus n-Heptan und Methylcyclohexan unter einem Druck von 710 Torr. Die Kolonne mit 6-mm-Drahtspiralen wurde nicht geprüft, ihre Bodenzahl wird ungefähr 18 betragen. Der Betriebsinhalt ist bei den beiden ersteren Kolonnen ungefähr gleich und beträgt ca. 330 cm³ bei optimaler Belastung. Dieser Wert wurde nach der üblichen Methode durch Einsatz einer bekannten Lösung von Stearinsäure in n-Heptan in den Kolben und Einstellen des Destillationsgleichgewichtes bei optimaler Belastung erhalten. Die Konzentration in der Blase nimmt in dem Maße zu, in dem n-Heptan in die Füllkörper hineindestilliert und kann durch Titration mit eingestellter Natronlauge bestimmt werden. Die Probe hierzu wird während der Destillation unter totalem Rücklauf gezogen. Die Differenz der Konzentration vor und während des Versuches ergibt unter Berücksichtigung des Einsatzvolumens ein Maß für den Betriebsinhalt.

Die ganze Apparatur ist in einem sehr festen Gestell von Doppel-T-Trägern eingebaut, so daß die notwendige Stabilität auf jeden Fall erreicht ist. Die im ersten Teil erwähnten Destillatvolumenmesser wurden nicht eingebaut, da bisher noch kein geeignetes Registrierinstrument zur Verfügung stand.

Mit der oben beschriebenen Apparatur ist es möglich, Destillationen im Laboratorium mit einem Minimum an Aufsicht durchzuführen. Man kann beispielsweise auch nachts destillieren, wodurch nicht nur eine erhebliche Zeitersparnis durch Verlängerung der Arbeitszeit, sondern auch durch Vermeidung der unter Umständen sehr zeitraubenden Gleichgewichtseinstellung bei der täglichen Wiederinbetriebsetzung erzielt wird. Die Apparatur hat bis heute alle an sie gestellten Forderungen erfüllt.

## Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. P. KARRER, Zürich, ist zum Ehrenmitglied der MAX-PLANCK-Gesellschaft ernannt worden.

Prof. Dr. L. RUZICKA, Zürich, vollendete am 13. September 1952 sein 65. Lebensjahr.

EMILE CHERBULIEZ, Professeur ordinaire de Chimie pharmaceutique, a été nommé Professeur ordinaire de Chimie organique et pharmaceutique à l'Université de Genève. Il est également chargé de la direction des laboratoires correspondants.

*Der Europäische Rat für Kernphysik* hat beschlossen, das europäische Laboratorium für Atomforschung in der Schweiz zu bauen. Der Sitz des Laboratoriums wird in Genf sein. Der

Bau des Forschungslaboratoriums wird fünf bis sechs Jahre beanspruchen und etwa 100 Millionen Schweizerfranken kosten. Das Laboratorium wird ein Zentrum für rein wissenschaftliche Forschung auf dem Gebiet der Kernphysik sein und ein Synchro-Zyklotron und ein Synchotron enthalten; beide Anlagen werden größer und vollkommener sein als alle bis jetzt gebauten Anlagen dieser Art. Der Vertreter der Schweiz und Präsident des Europäischen Rates für Kernphysik, Prof. P. SCHERRER (Zürich), führte aus, daß der von der Schweiz vorgeschlagene Sitz sehr günstig sei; außerdem bilde der relativ günstige Preis des elektrischen Stroms einen bedeutenden Faktor. Die Schweiz sei ein neutrales Land und werde es auch in Zukunft bleiben.

*Der Schweizerische Verband für die Materialprüfungen der Technik* hat beschlossen, Preisausschreiben für Aufsätze aus dem Arbeitsgebiet des Verbandes durchzuführen. Das erste Preisausschreiben lautet: Bestimmung des Aushärtungsgrades von Preßstoffen aus härtenden Kunstharzen. Anhand der Literatur sind die bisher in Vorschlag gebrachten Methoden zur Bestimmung des Aushärtungsgrades von Preßstoffen aus härtenden Kunstharzen kritisch zu sichten und durch geeignete eigene Versuchsreihen einer vergleichenden Überprüfung zu unterziehen, wobei insbesondere die Brauchbarkeit der einzelnen Verfahren für ihre Anwendung in der Praxis abgeklärt werden soll. Die Lösungen sind in verschlossenem Umschlag unter einem Stichwort einzureichen. Im Umschlag muß neben der eingereichten Arbeit in einem weiteren geschlossenen Umschlag auf einem gesonderten Blatt die genaue Anschrift (Vorname, Geschlechtsname, eventuell akademischer Titel, Geburtsjahr und Adresse) des Verfassers angegeben sein. Lösungen sind bis zum 28. Februar 1953 an den Präsidenten des SVMT. Prof. Dr. mont. h.c. A. VON ZEERLEDER, Rosenbergstraße 25, Neuhausen am Rheinfall, einzureichen.

## Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

### Eine Vortragsreihe über Eiweißchemie

*wird vom Schweizerischen Chemiker-Verband Samstag, den 22. November 1952, im Chemischen Institut der Universität Bern durchgeführt. Programm siehe Chimia, Heft 9, S. 219 (1952). Gäste sind willkommen!*

### Neue Mitglieder

Cuenin Hans Dr., Schmidholzstraße 38, Neuewelt BL
Landolt Max Dr., rue du Lac 29, Vevey

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

### Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

72. ordentliche Generalversammlung

Am 12. September fand in Locarno, im Sitzungssaal der «Società Elettrica Sopracenerina», dem ehemaligen Sitzungssaal des Tessiner Kantonsrates, die 72. ordentliche Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, der Spitzenorganisation der chemischen Industrie der Schweiz, statt. Der Vorsitzende, Dr. A. WILHELM (Basel), begrüßte Herrn Bundesrat RUBATEL, die Vertreter der Tessiner Behörden sowie die sonstigen Ehrengäste. Sodann gedachte er der im Laufe des Jahres verstorbenen Mitglieder Prof. Dr. F. FICHTER (Basel), M. HUBER (Zürich), Dr. M. HARTMANN (Basel) und Prof. Dr. H. RUPE (Basel), denen die Gesellschaft ein ehrendes Andenken bewahren wird. In seiner Präsidialansprache gab Dr. A. WILHELM sodann eine knapp gehaltene weltumfassende Übersicht der dem Exportgeschäft abträglichen Entwicklung der Nachkriegszeit, auf die wir noch zurückkommen werden. Im ganzen genommen betrachtet Dr. WILHELM die Zukunftsaussichten der schweizerischen chemischen Industrie zuversichtlich.

Nach Erledigung der üblichen Vereinsgeschäfte berichteten Prof. Dr. KARRER (Zürich) über die Tätigkeit der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie und Prof. Dr. A. STOLL (Basel) über den Verband der schweizerischen chemischen Gesellschaften. Diese Berichte folgen nachstehend. Der Vortrag von Prof. Dr. A. VON MURALT (Bern) über das Thema «Die Organisation der internationalen Forschung und unser Nationalfonds» wird später erscheinen.

Zum Schluß sprach Prof. Dr. H. PALLMANN (Zürich), der Präsident des Schweizerischen Schulrates, über den Beitrag der Schweiz an die Hilfe für wirtschaftlich unentwickelte Länder. Er gab eine hochinteressante Übersicht über die internationalen und die schweizerischen Stellen, welche bei der Stellung von Experten für die unentwickelten Staaten und der Aufnahme von Studenten und von Volontären aus solchen Staaten vermitteln. Der Zweck ist die Hebung des wirtschaftlichen Niveaus dieser Länder, die durch ihre Rückständigkeit eine Gefahr für die Weltwirtschaft darstellen. E. HERZOG

### Jahresbericht 1951/52 der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie

Die Stiftung hat im Wintersemester 1951/52 elf Stipendiaten unterstützt, von denen fünf in den USA, drei in der Schweiz, zwei in Frankreich und einer in Dänemark arbeiteten. Im Sommersemester 1952 betrug die Zahl der Stipendiaten ebenfalls elf, von denen sich sechs in den USA, drei in der Schweiz und je einer in Frankreich und Italien aufhielten. Diesen Zahlen ist zu entnehmen, daß in immer steigendem Maße die Vereinigten Staaten als Ausbildungsort von unseren jungen Chemikern aufgesucht werden. Bei der relativen Knappheit an gutem chemischem Nachwuchs in jenem Lande ist es verständlich, daß der eine oder andere unserer Stipendiaten nach Ablauf des Stipendiums eine Anstellung in den USA übernimmt. Bis jetzt handelt es sich aber um Ausnahmen, so daß nach der Auffassung des Unterzeichneten die Situation gegenwärtig keineswegs alarmierend ist.

Die steigenden Lebenskosten, namentlich in vielen ausländischen Staaten, haben den Vorstand der Stiftung veranlaßt, ab 1. Januar 1952 die Zuwendungen an unsere Stipendiaten allgemein zu erhöhen. Die neuen Stipendien werden nunmehr in folgender Höhe entrichtet:

| | pro Jahr |
|---|---|
| Ledige in der Schweiz und im europäischen Ausland | Fr. 7200.— |
| Verheiratete in der Schweiz und im europäischen Ausland | Fr. 9000.— |
| Ledige in den USA | Fr. 9000.— |
| Verheiratete in den USA | Fr. 10800.— |

Wir hoffen damit den Stipendiaten während ihrer Studienzeit ein einigermaßen sorgenfreies Dasein gewähren zu können.

Der Vorstand hat im vergangenen Jahr eine Enquête durchgeführt, die den Zweck verfolgte, festzustellen, was aus unseren Stipendiaten geworden ist, die wir in den vergangenen sieben Jahren unterstützt hatten. Eine solche Zusammenstellung kann wohl auch ein Bild darüber geben, ob die Auswahl der Kandidaten richtig war, und ob die Ziele, die sich die Stiftung setzte, einigermaßen erreicht worden sind. Wir sind uns bewußt, daß die Zeit von sieben Jahren vielleicht noch etwas kurz ist, um diese Fragen beantworten zu können. Das Ergebnis der Enquête vermittelt aber m.E. doch ein sehr interessantes Bild, das in einer Zusammenstellung, die diesem Bericht beiliegt, in Einzelheiten wiedergegeben wird. Es scheint daraus hervorzugehen, daß sich sozusagen alle Stipendiaten erfolgreich entwickelt haben; vier haben es bereits zu Professuren gebracht, sechs haben sich an Hochschulen habilitiert, vierzehn arbeiten an Hochschullaboratorien wissenschaftlich und sechzehn sind in der Technik zum Teil in sehr guten Stellungen tätig. Der akademische Nachwuchs hat also durch die Unterstützungen seitens unserer Stiftung zweifellos beträchtlichen Nutzen gezogen.

Im Stiftungsrat ist eine personelle Veränderung eingetreten, indem Herr Prof. PLATTNER durch Herrn Prof. PRELOG, ETH Zürich, ersetzt worden ist.

Die Jahresrechnung, abgeschlossen auf den 31. Dezember 1951, wies neben dem Stiftungskapital von Fr. 170000.— einen Stipendien- und Betriebsfonds von Fr. 445412.40 auf. Die Einnahmen betrugen pro 1951 Fr. 144884.20, die Ausgaben (Stipendien plus Spesen) Fr. 95539.95. Seit Beginn der Tätigkeit der Stiftung im Jahre 1945 wurden an insgesamt 55 Stipendiaten Stipendien im Betrage von Fr. 530088.— ausbezahlt, d. h. pro Stipendiat im Durchschnitt Fr. 9638.—. Da die Höhe eines Jahresstipendiums im Mittel etwa Fr. 6500.— betrug, ergibt sich aus den Zahlen, daß die Unterstützung durch die Stiftung pro Stipendiat durchschnittlich etwa eineinhalb Jahre dauerte. Das gesamte Stiftungsvermögen beträgt per Ende 1951 Fr. 696607.80.

Abschließend möchte ich den Stifterfirmen, die auch im vergangenen Jahr durch ihre Beiträge den Weiterbestand der Stiftung ermöglichten, für ihre Zuwendungen meinen herzlichen Dank aussprechen. Ich glaube, diesen Dank auch im Namen aller unserer Hochschulen und der Stipendiaten ausdrücken zu dürfen, und bitte die Stifter und Donatoren, unserer Stiftung auch fernerhin ihr Wohlwollen zu erhalten.

Der Präsident: P. KARRER

## Bericht über die Tätigkeit des «Conseil de la Chimie Suisse»

Bei der 71. Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie am 28. September 1951 in Montreux wurde berichtet, daß von seiten des *Schweizerischen Chemiker-Verbandes* ein Gesuch um Aufnahme dieser Organisation in den «Conseil de la Chimie Suisse» vorliege, daß aber die Meinungen innerhalb dieses Verbandes noch abzuklären seien. Da das Gesuch dann von den Gesellschaften des Verbandes mehrheitlich abgelehnt wurde, mußte dem Schweizerischen Chemiker-Verband eine abschlägige Antwort erteilt werden.

Die im letzten Herbst in New York revidierten *Statuten* der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie sind in den «Comptes Rendus de la XVI$^{e}$ Conférence» abgedruckt, so daß wir jetzt in der Lage sind, die Statuten des «Conseil» daran anzupassen und auch in anderen Punkten einer Revision zu unterziehen, was im Laufe des kommenden Winters geschehen soll. Ein entsprechender Entwurf wird den Vorständen der drei Verbandsgesellschaften dann unterbreitet.

Wie bei der letzten Generalversammlung in Montreux berichtet wurde, hat Schweden in New York zur XVII. Konferenz der Internationalen Union für 1953 nach Stockholm eingeladen und wollte damit einen Kongreß für physikalische Chemie und Symposien auf dem Gebiete des Holzes, des Papiers und der Makromolekularchemie verbinden. Inzwischen hat sich die Absicht Schwedens insofern etwas geändert, als Schweden nun für Ende Juli/Anfang August 1953 zur *XVII. Konferenz und gleichzeitig zum XIII. Kongreß der Internationalen Union* für reine und angewandte Chemie *«covering physical chemistry»* eingeladen hat.

In gewissen amerikanischen Kreisen wird trotz den nicht gerade ermutigenden Erfahrungen bei Anlaß des Monsterkongresses in New York vom letzten Jahr immer noch den großen Kongressen, die alle Gebiete der Chemie umfassen, das Wort geredet. Das Exekutivkomitee der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie steht auf dem Standpunkt, daß solche allgemeine Kongresse grundsätzlich nicht abgeschafft werden sollen, daß es aber nur wenigen Ländern mit ausreichenden Mitteln und großen Unterkunftsmöglichkeiten vorbehalten sei, allgemeine, große Kongresse durchzuführen. Kleinere Länder fallen dafür außer Betracht. Kleinere Kongresse, die sich wissenschaftlich auf Teilgebiete der Chemie erstrecken, könnten häufiger als alle vier Jahre, z. B. alle zwei Jahre im Zusammenhang mit der Internationalen Konferenz, die alle zwei Jahre stattfindet, durchgeführt werden, wie es nun Schweden tatsächlich vorhat.

An den Berichterstatter ist innerhalb des Exekutivkomitees erneut die Frage gerichtet worden, ob wir geneigt wären, im Jahre 1955 die XVIII. Konferenz der Internationalen Union zu übernehmen und ob wir gleichzeitig den XIV. Wissenschaftlichen Kongreß der Union *«covering organic chemistry»* organisieren könnten. Es wurde dabei mit Nachdruck auf die bedeutende Entwicklung und den hohen Stand gerade der *organischen Chemie* in unserem Lande hingewiesen.

Bevor wir daran denken konnten, beim Kongreß im Sommer 1953 in Stockholm zur XVIII. Konferenz und zum XIV. Kongreß der Union einzuladen, waren verschiedene Fragen abzuklären. Einmal sollten sich die Mitglieder der Sektion für organische Chemie der Internationalen Union und dann die Organiker an unseren Hochschulen und in der Industrie dazu äußern, ob die Abhaltung eines Kongresses für organische Chemie in der Schweiz erwünscht sei. Von fundamentaler Bedeutung war ferner die Frage der Finanzierung und schließlich müßten wir ins klare kommen über Ort und Zeit der Abhaltung einer so großen Veranstaltung, bei der wir mit etwa 3000 Kongreßteilnehmern zu rechnen hätten. Rechnen wir noch 1000 Damen dazu, so hätten wir wohl für 4000 Besucher für Unterkunft und Verpflegung zu sorgen.

Eine Umfrage von Herrn Prof. KARRER, dem Präsidenten der Sektion für organische Chemie der Internationalen Union, bei den Mitgliedern des Vorstandes dieser Sektion hat ergeben, daß die Durchführung eines Internationalen Kongresses für organische Chemie in der Schweiz 1955 allseitig begrüßt würde. Im Rahmen einer erweiterten Sitzung des «Conseil de la Chimie Suisse», die am 12. Juli in Olten stattfand, war den Vertretern der organischen Chemie an den schweizerischen Hochschulen und in der schweizerischen Industrie Gelegenheit gegeben, sich zur Frage der Übernahme eines solchen Kongresses zu äußern. Von den schweizerischen Hochschulen waren die Universitäten Basel, Fribourg, Genf und Zürich sowie die ETH vertreten; von der Industrie haben Vertreter der Ciba AG., J. R. Geigy AG., F. Hoffmann-La Roche und Co., Sandoz AG. und AG vorm. B. Siegfried, Zofingen, teilgenommen. Alle Teilnehmer haben sich einmütig zugunsten der Durchführung eines Kongresses für organische Chemie geäußert. Diese positive Einstellung der Vertreter der organischen Chemie war dadurch außerordentlich erleichtert, daß der Berichterstatter mitteilen konnte, der Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie sei bereit, für die Bereitstellung der finanziellen Mittel zur Durchführung der XVIII. Konferenz und des XIV. wissenschaftlichen Kongresses Garantie zu leisten. Es war dem Berichterstatter am 10. Juli in höchst verdankenswerter Weise Gelegenheit geboten worden, an einer Vorstandssitzung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie über die

Bedeutung der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie kurz zu berichten und die Fragen, die mit der Übernahme einer internationalen Konferenz und eines Kongresses zusammenhängen, zu erörtern. Auf Grund der Angaben über die Kosten bei der Durchführung von Konferenz und Kongreß 1947 in London und des Budgets für die nächstjährigen Veranstaltungen in Schweden kann man die Kosten, welche die Übernahme der XVIII. Konferenz und des XIV. Kongresses für organische Chemie in der Schweiz mit sich bringen würde, ungefähr überblicken.

Der Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie glaubt, einem noch zu bildenden Organisationskomitee den für die Schweiz voraussichtlich notwendigen Kostenbeitrag garantieren zu können, und hat somit eine der schwerwiegendsten Fragen in positivem Sinne gelöst. Es sei ihm auch an dieser Stelle für sein wohlwollendes Verständnis, das er für die Belange der Internationalen Union und ganz besonders für die Förderung der organischen Chemie bewiesen hat, der verbindlichste Dank zum Ausdruck gebracht. Herzlich gedankt sei auch den Mitgliedern der Gesellschaft, die sich schon bereit erklärt haben, mit zum Teil ganz namhaften Beträgen zur Äufnung des notwendigen Garantiekapitals beizutragen. Zugleich sei der Hoffnung Ausdruck verliehen, die bereits vorhandenen schönen Beispiele von Gebefreudigkeit mögen den Firmen, die sich bisher zu einer Subskription noch nicht entschließen konnten, den Entschluß zu einem angemessenen Beitrag erleichtern. Auch ihnen allen sei im voraus verbindlichst gedankt.

Der Berichterstatter wird bei der nächsten Sitzung des Exekutivkomitees der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, die Ende dieses Monats in Amsterdam stattfindet, Gelegenheit haben, seine Kollegen im Exekutivkomitee über den Stand der Angelegenheit kurz zu orientieren. Die Einladung zur Abhaltung der XVIII. Konferenz und des XIV. Internationalen Kongresses 1955 in der Schweiz würde erst nächstes Jahr in Schweden offiziell an die Union gerichtet werden. Dann hätten wir an die Bildung eines Organisationskomitees und von Spezialkommissionen zu gehen und die Vorbereitungsarbeiten, welche von allen, die mitmachen, viel Zeitopfer verlangen werden, in Angriff zu nehmen. Es besteht kein Zweifel darüber, daß die finanziellen Opfer und die Mühe der Durchführung für unser Land und speziell für die Entwicklung der organischen Chemie an den Hochschulen und in der Industrie sich lohnen würden. Ganz besonders würden die jüngeren Organiker durch das, was sie am Kongreß hören und lernen, und die internationalen Beziehungen, die sie anknüpfen könnten, profitieren.

Eine weitere Frage, die den «Conseil» bei seiner letzten Sitzung in Olten beschäftigte, betraf die Herausgabe des «Gmelinschen Handbuches». Wenn wir vorhin von der Förderung der organischen Chemie sprachen, so dient das «Gmelinsche Handbuch» nun besonders dem Anorganiker. Auch die anorganische Chemie hat in den letzten Jahrzehnten eine starke Neubelebung erfahren, die sich nicht nur in der Wissenschaft, sondern auch in der Industrie ständig auswirkt. Das «Gmelinsche Handbuch», das die Ergebnisse der anorganischen Chemie – ähnlich wie der «Beilstein» auf organischem Gebiet – zusammenfaßt, ist für den Anorganiker ein äußerst nützliches Nachschlagewerk und kann nicht entbehrt werden.

Es besteht für die Herausgabe des «Gmelinschen Handbuches» in Clausthal (Westdeutschland) das GMELIN-Institut, das heute fast ausschließlich von deutschen Institutionen, der MAX-PLANCK-Gesellschaft (ehemals Kaiser-WILHELM-Gesellschaft) und der Gesellschaft zur Förderung chemischer Forschung (ehemals ADOLF-BAEYER-Gesellschaft), finanziert wird, was im Grunde genommen ungerecht ist, da ja die ganze chemische Welt vom «Gmelinschen Handbuch» profitiert.

Im «Conseil» ist man der Meinung, daß auch die Schweiz zur Finanzierung des GMELIN-Instituts ihren angemessenen Beitrag leisten sollte, freilich unter der Voraussetzung, daß auch andere Länder sich bereit erklären, mitzuwirken, was z. B. über eine «Internationale Gesellschaft der Freunde des GMELIN-Instituts» geschehen könnte. Den Mitgliedern dieser Gesellschaft würden entsprechende Vorteile beim Bezug der immer wieder neu erscheinenden Bände des «Gmelinschen Handbuches» eingeräumt. Nach Mitteilungen, die Prof. PIETSCH, der gegenwärtige Direktor des GMELIN-Instituts in Clausthal, kürzlich der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern machte, soll sich bereits eine Anzahl Länder bereit erklärt haben, bei einer «Internationalen Gesellschaft der Freunde des GMELIN-Instituts» mitzumachen. Wir werden die Angelegenheit weiter verfolgen und über deren Entwicklung später berichten.

Im September 1952 Der Präsident: A. STOLL

**Association des Chimistes de Genève**
**Ecole de Chimie de l'Université de Genève**
**Berner Chemische Gesellschaft**

Vorträge vom 30./31. Mai und 5. Juni 1952

PANTA S. TUTUNDŽIĆ (Belgrad), *Coulometrische Titration, mit besonderer Berücksichtigung der coulometrischen Bestimmung von Thiosulfat und coulometrischer Bereitung der volumetrischen Standardlösungen*

Es wurde ein ausführlicher Überblick der coulometrischen Bestimmungen von den ersten Anfängen bis zu den neuesten Anwendungen gegeben. Diese Arbeitsweise, die in ihren heutigen Anwendungsformen als eine coulometrische Titration aufgefaßt werden kann, ermöglicht heutzutage die reagierenden Ionen der zu untersuchenden Lösung in beliebigen, auch äußerst kleinen Mengen bis zu $10^{-12}$, ja sogar bis zu $10^{-17}$ Äquivalenten zuzugeben. Mit einfachen Mitteln mittels elektrolytisch innerhalb und außerhalb der Zelle, durch äußere Stromquelle oder galvanoelektrisch entwickelter Reaktive, wie z. B. Wasserstoff- und Hydroxylionen, Halogenen, Ceriionen, Cuproionen, Ferroionen, verschiedenen Schwermetallionen und Permanganationen, konnten bis jetzt verschiedene und mannigfaltige quantitative coulometrische Titrationen mit weiten Anwendungsmöglichkeiten ausgeführt werden. Durch automatische Einrichtungen, die heute zu Gebote stehen und die es ermöglichen, äußerst feine Coulomb-Dosierungen auszuführen, wurde diese neue Arbeitsmethode in den letzten Jahren immer mehr zu einer eigentlichen quantitativen Mikromethode ausgearbeitet, die bezüglich Schnelligkeit der Bestimmung, Genauigkeit und Zuverlässigkeit wohl schwer zu übertreffen ist. Zu allen diesen Vorteilen gesellt sich auch die fast vollständige Automatisierung, die es ermöglicht, beim Arbeiten mit Submikromengen jeden individuellen Einfluß des Arbeitenden auf die Ergebnisse auszuschalten.

Gemeinsam mit S. MLADENOVIĆ konnte gezeigt werden, daß elektrolytisch in Freiheit gesetztes Jod auf das anwesende Thiosulfat quantitativ unter Bildung von Tetrathionat einwirkt, worauf sich die neue coulometrische Thiosulfattitration aufbauen ließ, die es ermöglicht, quantitative Bestimmungen ohne vorherige Bereitung von Standardlösungen schnell, bequem und zuverlässig auszuführen. Neben der weiteren Anwendung dieser Grundtitration der gesamten Jodometrie wurden auch die Grundlagen für die coulometrische Permanganatometrie ausgearbeitet, auf Grund der quantitativen elektrolytischen Erzeugung von Kaliumpermanganat unter bestimmten Bedingungen. Als dritte, prinzipiell neue Arbeitsmethode wurde auch die quantitative Bestimmung von Anionen angeführt, die schwerlösliche, nicht hydrolysierbare Verbindungen mit elektrolytisch quantitativ in Lösung übergeführten verschiedene Kationen bilden.

Auf Grund bisheriger Erfahrungen auf diesem neuen Gebiet der analytischen Chemie wird vorgeschlagen, durch eine internationale Kommission Vorlagen auszuarbeiten, auf Grund derer in Zukunft die Titereinstellung der volumetrischen Titrier-

lösungen nicht mehr mit Lösungen, die durch Abwägen von chemischer Materie bereitet wurden, sondern entweder nur – oder vorläufig auch – coulometrisch erfolgen soll. Mit anderen Worten ginge der Vorschlag dahin, an Stelle irgendeiner chemischen Substanz das Coulomb als Ursubstanz in die gesamte Volumetrie einzuführen. Nach der Meinung des Vortragenden ist heute coulometrische Arbeitsweise dafür die zuverlässigste; sie ermöglicht unzweifelhafte Einheitlichkeit, Genauigkeit und Sicherheit, wodurch eine weitgehende Vereinfachung der Grundlösungsbereitung und -bestimmung erreicht werden könnte. Genau so wie auf Grund der FARADAYschen Gesetze das Coulomb, als Grundlage für die Festlegung und Bestimmung von internationalen Ampère schon seit Jahrzehnten dient, sollte es auch in die Volumetrie als das genaueste Grundmaß für die Eichung und Bereitung von Grundlösungen und in die analytische Chemie überhaupt, durch internationale Vereinbarung, für die genaueste Abmessung von chemischer Materie eingeführt werden. Autoreferat

## Extraits Referate Relazioni

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

### Allgemeine anorganische Industrien
### Industries minérales générales

661.48... *Chlortrifluorid.* Chem. Eng. News *30*, 3340 (1952). – In neuester Zeit wird Chlortrifluorid $ClF_3$ in technischen Mengen durch direkte Einwirkung von Chlor auf Fluor gewonnen. Während Fluor als komprimiertes Gas in den Handel kommt, hat das Chlortrifluorid den Vorteil, als dichte Flüssigkeit verfrachtet werden zu können. Seine Eigenschaften gleichen denen des elementaren Fluors, doch verlaufen die Reaktionen vorteilhafterweise etwas weniger heftig. C. S.

### Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Ein neues Fabrikationsverfahren für Aluminium nach* LŒVENSTEIN. D. MENEGOZ und P. BELON, J. FourElectr. *61*, 79–82 (1952). – In einer Versuchsanlage stellt die «Compagnie Pechiney» 1 t Al pro Tag her nach dem LŒVENSTEIN-Verfahren. Dieses geht von Si-reichem Bauxit oder von Kaolin aus, das zuerst reduziert wird zu einem Silico-Aluminium, dessen günstigste Zusammensetzung bei 60 % Al, 33 % Si, 3 % Fe liegt. Mit geschmolzenem Zn wird das Al extrahiert, vom festen Rückstand abfiltriert und durch Destillation vom Zn befreit. Je nach Temperatur und Zn-Menge erhält man ein Al mit verschiedenem Si-Gehalt, bei 450° mit 5,66 t Zn pro t Al z. B. ein Al 99,72 % mit 0,19 % Si, 0,08 % Fe, 0,01 % Zn. Der Si-reiche Rückstand kann für silico-thermische Reduktionen verwendet werden. Das größte Problem war die Filtration, zu deren Hilfe eine spezielle Zentrifuge gebaut wurde. Das Verfahren ist auch finanziell interessant, es braucht kleinere Anlagen. H. KELLER

669.71... *SAP. Ein neuer Werkstoff aus gesintertem Aluminiumpulver.* A. VON ZEERLEDER, Métaux – Corrosion – Industries *27*, 274–7 (1952). – Es werden die Herstellung und die Eigenschaften des SAP beschrieben. Al-Pulver wird kalt gepreßt, auf 500–600° erhitzt und noch einmal gepreßt mit 50 kg/mm² und kann nachher verarbeitet werden. Die Festigkeiten des SAP bei Raumtemperatur, die mit kleiner werdenden Teilchen des Al-Pulvers ansteigen, sind ähnlich denjenigen von ausgehärteten Al-Legierungen. Über 250° sind sie höher selbst als die der Y-Legierung. Durch Zusatz von Cu und Mg lassen sich die mechanischen Eigenschaften nur wenig verbessern. Diese hohen Festigkeitswerte lassen sich erklären und berechnen, einerseits aus der Größe der Partikel mit Hilfe der freien Weglänge bei der Gleitung und anderseits mit Berücksichtigung der Lücken im Sinterkörper. H. KELLER

669.71... *Messungen und Abbildungen der Oberfläche von anodisch und chemisch geglänztem Reinstaluminium.* W. HELLING und F. BAUMANN, Metall *6*, 346–50 (1952). – Zur Erfassung des Glättungseffektes anodischer und chemischer Glänzverfahren wurden Reinstaluminiumoberflächen lichtmikroskopisch, elektronenmikroskopisch und nach dem Mehrfachinterferenzenverfahren abgebildet sowie Messungen der gerichteten Reflexion durchgeführt. Die Unebenheiten der Oberfläche wurden mit Hilfe der Interferenzaufnahmen ausgemessen und mit den Werten für die gerichtete Reflexion verglichen. Eine Anodisierung im $Na_2SO_4$/NaOH-Elektrolyt nach mechanischem und chemischem Vorpolieren ergab die glänzendsten Oberflächen. H. KELLER

669.71... *Preßschweißung.* R. F. TYLECOTE, Metal *81*, 43–6, 72–3 (1952). – Es wird eine Übersicht über Theorie und Praxis des Preßschweißens, die Bedingungen und Besonderheiten des Kalt- und Warmpreßschweißens gegeben. Eine Oberflächenschicht, absorbiert oder chemisch an das Metall gebunden, verhindert eine gute Verschweißung, da die Adhäsions- und Kohäsionskräfte zwischen den Metallatomen wegen zu großem Abstand nicht wirken können. Bei harten, rauhen Oberflächen wird eine Oxydschicht leichter zerstört als bei weichen, dagegen braucht es einen größeren Preßdruck, um die Annäherung durch Deformation zu vollziehen. Bei der Kaltpressung tritt eine Verfestigung auf. Bei nachfolgender Rekristallisation erfolgt das Kristallwachstum über die Schweißgrenze, was beim Al allerdings oft durch Oxydbruchstücke verhindert wird. Beim Warmpressen von Al muß die Erhitzung unter leichtem Druck ausgeführt werden, um die Oxydation zu verhindern. Es werden bei Reinst-Al 3,5–28 kg/mm² bei 500° bis Raumtemperatur benötigt. H. KELLER

669.71... *Aluminium gegen Kupfer.* F. L. CHURCH, Modern Metals *8*, 25–8, 30–2 (1952). – Die immer weitergehende Ersetzung des Cu durch Al in der Elektroindustrie, für die Stimmen dafür und dagegen laut werden, hat zwei Hauptgründe: die Cu-Produktion ist zu klein und kann der steigenden Nachfrage nicht mehr genügen, und der Cu-Preis steigt ständig und ist höher als der des Al, da die Cu-Produktion immer teurer wird wegen der nötigen Ausbeutung schlechterer Erze. Die Hauptanwendungsgebiete des Al in der Elektroindustrie sind Wicklungen für Motoren und Generatoren und elektrische Leitungen und Kabel aller Art, für die einige Anwendungs- und Ausführungsbeispiele aufgeführt werden. H. KELLER

669.71... *Reflektierende Isolationen.* Modern Metals *8*, 40–2 (1952). – Es werden Wirkung und Anwendung der Alfol-Isolierung beschrieben. Diese besteht aus mehreren Al-Folien und einer Asphaltschicht auf einem festen Papier. 50–80 % der Wärmeleitung durch einen Luftspalt erfolgen durch Strahlung, diese wird nun durch die glänzende Metalloberfläche zurückgestrahlt. Feuchtigkeit wird durch Alfol abgewiesen und nicht absorbiert wie von anderen Isolierstoffen, die dadurch an Wirksamkeit einbüßen. Alfol, dessen weitere Vorteile in der Feuersicherheit, der lärmtötenden Wirkung und dem leichten Gewicht bestehen, wird in verschiedenen Typen fabriziert und ist leicht zu installieren. Bis zu 50 % Brennstoffersparnis soll mit einer solchen Isolierung, die nicht mehr als ein zweimaliger Anstrich kostet, erzielt werden. Zusammen mit Asbest wird auch eine Alfol-Isolierung für Öfen hergestellt. H. KELLER

669.71... *Ein Hydridbad für elektrolytische Abscheidung von Aluminium.* D. E. COUCH und A. BRENNER, J. Electrochem. Soc. *99*, 234–44 (1952). – Es wurden die bekannten Methoden zur

elektrolytischen Abscheidung von Al und der Einfluß von Zusätzen in Al-bromid-K-bromid-Schmelzbädern untersucht. Mattweiße Al-Schichten mit einer Dicke von 0,5–0,75 mm wurden nach einem neuen Verfahren aus einer Lösung von 2–3 M $AlCl_3$ und 0,5–1 M LiH in Äthyläther bei Zimmertemperatur und bis zu 5 Amp/dm² erhalten. Andere Äther erwiesen sich als nicht geeignet. Durch Zusatz von $\beta,\beta$-Dichloräthyläther und durch Anwendung höherer Stromdichten und von periodisch wechselndem Gleichstrom kann die Härte und die Struktur der Schicht verändert werden. Der Gehalt an LiH, der durch Feuchtigkeit beeinflußt wird, wirkt wahrscheinlich durch Komplexbildung, die den elektrischen Widerstand herabsetzt. H. KELLER

669.71... *Galvanische Überzüge auf Aluminium.* Light Metals *15*, 207–9 (1952). – Der Artikel ist ein Auszug aus einem Vortrag von A. W. WALLBANK vor dem «Institute of Metals Finishing» (s. a. Metal Ind. *80*, 442, 1952). Die Qualität eines galvanischen Überzuges auf Al wird bedingt durch Zustand und Vorbehandlung der Al-Oberfläche, die Oxydschicht, die Legierungsbestandteile und die Homogenität der Plattierschicht. Nach dem beschriebenen VOGT-Prozeß wird nacheinander eine Zn-, eine Messing-, eine Ni- und eventuell noch eine Cr-Schicht aufgetragen. Diese Überzüge haben sich bewährt, allerdings nicht ihre automatische Herstellung. Die Zn-Schicht kann elektrolytisch oder durch Eintauchen in eine Zinkatlösung aufgebracht werden. Das Glühen des fertigen Ni-Überzuges bei 230° erwies sich als günstig. H. KELLER

669.71... *Galvanische Überzüge auf Leichtmetallen.* P. O'KEEFE, Materials & Methods *35*, 119–30 (1952). – Galvanische Überzüge auf Al, Mg, Ti, die nach dem letzten Weltkrieg einen großen Aufschwung erfuhren, dienen für dekorative Zwecke, zur Erhöhung der Abnutzungsfestigkeit und zur Erleichterung von Verbindungsarbeiten (Löten). Es wird eine Übersicht über Vorbehandlung, Plattierprozesse, Eigenschaften und Anwendungen der Überzüge auf Al, Mg und Ti gegeben. Beim Al wird vor der normalen Elektroplattierung mit Cu, Messing, Ni, Cr, Sn, Ag die Oxydschicht durch anodische Behandlung in Phosphorsäure verändert oder durch Tauchen in eine Zinklösung durch eine Zn-Schicht ersetzt, welch letzteres Verfahren am weitesten anwendbar ist. Nach anderen Verfahren wird das Al naß gestrahlt und anschließend verchromt oder mit einem elektrisch leitenden Gummiüberzug versehen und dann vernickelt. Zur Erhöhung der Abnutzungsfestigkeit, besonders in Motorzylindern, finden harte (poröse) Chromschichten Verwendung. Beim Mg wird auch zuerst eine Zn-Schicht aufgebracht und nachher galvanisiert. Die Elektroplattierung von Ti bietet noch Schwierigkeiten. Es wird ein Bad aus Zn-Chlorid, HF und Essigsäure ausprobiert. H. KELLER

669.87... *Gallium.* H. O. NICOLAUS, Metall 6, 374–6 (1952). – In Deutschland wurden 1939 140 kg und in Amerika 1948 92 kg Ga hergestellt. Die Häufigkeit des Ga in der Erdrinde entspricht etwa derjenigen des Bleis (0,0015 %), seine Konzentration ist aber viel geringer. Auf Grund der Stellung des Ga im periodischen System kann es in Al-, Zn- und Ge-haltigen Erzen erwartet werden. Die hauptsächlichsten Rohstoffquellen sind denn auch ein im Mansfelder Revier und in den Kupfer-Blei-Minen Südwestafrikas gefundenes Zn-Cu-As-Ge-Sulfid mit 0,1–0,8 % Ga und Zn-Erze mit 0,005 % Ga. Außerdem findet man es im Bauxit (0,005 %), Sphalerit (0,001–0,02 %) sowie im Germanit und in bestimmten Steinkohlensorten. Zur Gewinnung wird das Al- und Ga-haltige Gut mit Natronlauge ausgelaugt. Die Hydroxyde werden ausgefällt, filtriert, dehydratisiert und in Salzsäure gelöst. Nach erneuter Ausfällung mit Natronlauge und Lösung in Salzsäure wird das Ga-Trichlorid mit Äther ausgezogen. Dieses wird in alkalischer Lösung elektrolysiert und das Ga durch fraktionierte Kristallisation gereinigt. Schwierigkeiten bietet die Werkstoffauswahl, da das Ga alle Metalle angreift. Die Art des Angriffes ist temperaturabhängig. Einigermaßen beständig sind Quarz, Graphit, Be- und Al-Oxyd. Der Schmelzpunkt des Ga liegt bei 29,75° und der Siedepunkt bei 1983°. Während des Erstarrens dehnt es sich um 3 % aus. Über die Einflüsse des Ga in Legierungssystemen liegen verschiedene Untersuchungen vor. Mit Sn, Zn und mit In bildet es bei 17° und 15,7° schmelzende Legierungen. Ein Zusatz von 2–4 % verbessert die mechanischen Eigenschaften, besonders die Härte von ternären Al-Legierungen. H. KELLER

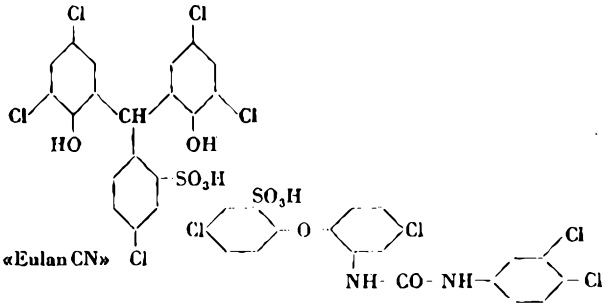
## Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie
## Industrie des matières colorantes, des textiles et de la cellulose

667.16... *Die Chemie der Mottenschutzmittel.* G. SCHETTY, Neue Zürcher Ztg. Nr. 2076, 24. 9. 1952. – Unter den neuen Mitteln zur Appretur der Wolle nehmen jene, welche zum *Schutz vor Insektenfraß* dienen, einen ersten Platz ein. Die heutigen Mottenschutzmittel weisen alle organisch gebundene Chloratome auf: die gehandelten Produkte sind formal alle auf Chlorbenzol zurückzuführen. Sie werden entweder rein mechanisch in das zu schützende Textilgut oder in dessen Bereich gebracht (Einstäuben, Imprägnieren), oder sie können sich mit der Wolle chemisch verbinden.

Die erste Art ist durch eine wenig nachhaltige Wirkung gekennzeichnet und findet namentlich im Haushalt Verwendung. In diese Klasse gehören z. B. p-Dichlorbenzol, chloriertes Naphtalin, 3,4-Dichlorbenzolsulfonsäuremethyl-amid («Eulan BL»), 4,4'-Dichlordiphenyltrichloräthan («DDT», als «Trix»-Pulver zum Stäuben, als «Trix flüssig» zum Spritzen und als «Trix W» zur Behandlung von Wollsachen im Anschluß an die Naßwäsche) und Chlormethansulfonsäure-(2',4',5'-trichlor)-anilid («Eulan AWA»). «Eulan AWA» besitzt zwar bereits eine gewisse Waschfestigkeit, hat aber zur Wolle nur geringe Affinität und kommt daher mehr einem Imprägnierungsmittel gleich.

Technisch wichtiger sind die Mottenschutzmittel, welche ein Aufziehvermögen für Wolle besitzen und die man deshalb auch als «farblose Farbstoffe» bezeichnet hat. Hier unterscheiden wir saure (anionaktive) und basische (kationaktive) Verbindungen.

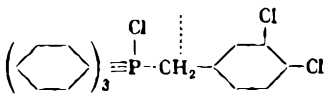
Zu den anionaktiven Verbindungen, welche den sauren Farbstoffen entsprechen, gehören das «Eulan neu» und das «Eulan CN» sowie das «Mitin FF».



«Mitin FF»

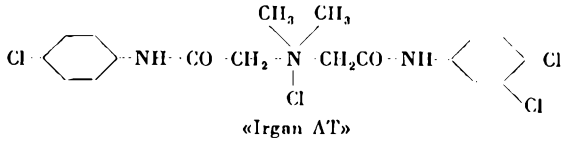
Diese Verbindungen sind dank ihrer Sulfonsäuregruppe wasserlöslich und ziehen aus wässeriger Lösung völlig wasch- und walkecht auf die Wolle und schützen sie dauerhaft vor Mottenfraß.

Bei den kationaktiven Produkten, welche den basischen Farbstoffen entsprechen, finden wir quaternäre Phosphonium- und Ammoniumverbindungen. Eine Phosphoniumverbindung ist das «Eulan NK»:



«Eulan NK»

Eine in bezug auf Wirksamkeit und Naßfestigkeit dem «Eulan NK» wesentlich überlegene Phosphoniumverbindung wird durch Quaternieren von Triphenylphosphin mit Triphenylchlormethan und nachträgliches Chlorieren erhalten. Zu den quaternären Ammoniumverbindungen gehört das «Irgan AT»:



«Irgan AT»

Ein in Amerika als «Imularv P» gehandeltes Mottenschutzmittel, gleichfalls eine quaternäre Ammoniumverbindung, ist aus einem hohen, tertiären Fettsäureamid und Benzylchlorid aufgebaut und leitet chemisch über in die Gruppe quaternärer Desinfektionsmittel vom Typus Zephirol (Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid) und Desogen (Methyl-phenyl-dodecyl-trimethyl-ammoniumchlorid). C.S.

669.81... *Flammschutzmittel.* P. Bernhard, Neue Zürcher Ztg. Nr. 1509, 9.7.1952. – Die Aufgabe der Flammschutzmittel ist die Herabsetzung der Entflammbarkeit brennbarer Stoffe, wie Holz, Papier und Gewebe, sowie Bildung eines Wärmeschutzes, z. B. auf durch Hitze zerstörbaren Materialien. Heute ist eine ganze Reihe von chemischen Verbindungen mit mehr oder weniger starken feuerhemmenden Wirkungen bekannt. Am stärksten wirken Ammonsulfat, Diammoniumphosphat, Natriumtetraborat (Borax), Natriumsilikat (Natronwasserglas), festes Natriumarsenat, Aluminiumchlorid und Zinkchlorid. Meistens werden noch andere Stoffe zugefügt, wie Netzmittel, Schutzmittel gegen tierische und pilzliche Parasiten, Kunstharze. Besteht das feuerhemmende Agens aus Wasserglas, sind folgende Zusätze gebräuchlich: Asbestpulver, Lithopone, Kaolin, Kieselgur, Talkum, Kieselsäuregel, Cement, Zinkoxyd, Sandpulver, Bimsstein. Auch Flammschutzmittel, welche Farbstoffe enthalten, werden in den Handel gebracht. Die Anwendung erfolgt durch Imprägnieren oder durch oberflächliches Aufbringen mit Pinseln, Bürsten oder Spritzapparaten auf die aus Holz oder anderen Materialien bestehenden Oberflächen. Die Wirkung dieser Mittel ist eine verschiedenartige. Der Wärmeübertragung durch Konvektion und Strahlung wirken in der Hauptsache solche Mittel entgegen, welche auf dem behandelten Objekt eine steigenden Temperaturen widerstehende Schicht erzeugen und in der Hitze durch Bildung von Blasen, von schaumartigen, schlecht oder unbrennbaren Körpern der Übertragung der Wärme in das Innere eine Barriere setzen. Neben den aus Wasserglas bestehenden Präparaten zeichnen sich hier spezielle Kunstharzprodukte durch eine sehr gute Wirkung aus. Die Fortpflanzung der Wärme kann auch auf indirektem Wege behindert werden. Die Holzkohle ist ein schlechter Wärmeleiter und wirkt deshalb in einem gewissen Umfange feuerverzögernd. Bestimmte Chemikalien fördern nun die Verkohlung, d. h. bei den behandelten Holzteilen tritt diese Phase frühzeitiger ein als bei unbehandelten. Andere Chemikalien wirken dem Feuer dadurch entgegen, daß sie, wie z. B. das Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, bei der Erwärmung Kristallwasser abgeben oder daß bei deren Zersetzung Wärme verbraucht wird. Durch Chemikalien, die bei steigenden Temperaturen inerte Gase zu entwickeln vermögen, werden die bei der Holzverkohlung sich bildenden brennbaren Gase einerseits und der Sauerstoff der Luft anderseits verdrängt oder verdünnt und so der Abbrennprozeß gehemmt. C.S.

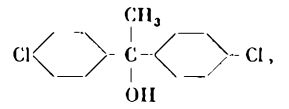
## Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe
## Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

615.31... *Antibiotische Wirkung von Phenyl-p-aminosalicylat.* S.A. Friere, Chem. Eng. News *30*, 3431 (1952). – Noch wirksamer als die p-Aminosalicylsäure ist sowohl *in vitro* als auch *in vivo* das Phenol-p-aminosalicylat («Fr 7»). C.S.

615.32... *Über das Vorkommen von Vitamin* $B_{12}$ *in Mycobakterien.* V. Kocher und E. Sorkin, Helv. Chim. Acta *35*, 1741–3 (1952). – Nachdem bereits früher an einem Mycobacterium gezeigt wurde, daß es Vitamin $B_{12}$ synthetisiert und daß die Menge des gebildeten Vitamins durch Zugabe von $Co^{++}$ zur Nährlösung gesteigert werden kann, wurde dies auch an einer Anzahl weiterer Mycobakterienstämme nachgewiesen. C.S.

615.37... *Der Einfluß von Wechselströmen verschiedener Stärke auf die Antibioticaproduktion durch Schimmelpilze in Oberflächenkulturen.* G. Gillissen und S. Carlson, Experientia *8*, 344–5 (1952). – Die Produktion der Antibiotica in Oberflächenkulturen von Schimmelpilzen kann durch niedere Wechselströme von 8–50 mA angeregt werden. In diesem Falle handelt es sich nicht um die Bildung mutierter Sporen, sondern nur um einen allgemeinen stimulierenden Effekt auf den Stoffwechsel, der nur solange anhält, als Strom durch die Kulturen geleitet wird. C.S.

615.77... *Impiego di sinergici nella lotta contro la mosca domestica resistente agli insetticidi di contatto.* G. Speroni, Chim. e Ind. *34*, 391–403 (1952). – Lo studio di prodotti che abbiano un'azione sinergica con gli insetticidi di contatto, tale da rendere attivi questi prodotti tossici, nei confronti dei quali le mosche sono divenute insensibile, ha dato risultati molto promettenti. Tra i molti prodotti presi in esame, sono risultati attivi il 4,4'-diclorodifenil-metilcarbinolo (DMC)



una serie di derivati della difenilamina e della benzensolfonanilide. C.S.

## Kautschuk und Kunststoffe
## Caoutchouc et autres matières plastiques

677.52... «*Fiberfrax*». Chem. Eng. News *30*, 3442 (1952). – «Fiberfrax» ist eine neue Kunstfaser, die durch Verblasen eines geschmolzenen, glasartigen Aluminiumsilikates erhalten wird. Sie zeichnet sich durch große Hitzebeständigkeit, geringes Gewicht (1 m³ wiegt etwa 1 kg), geringe Wärmeleitung und gute Beständigkeit gegenüber den meisten Chemikalien aus. C.S.

678.77... *Ein neuer GR-S-Kautschuk.* Chem. Eng. News *30*, 3170 (1952). – Ein dem Kaltkautschuk ähnliches Produkt kann man ohne Abkühlung bei der üblichen Temperatur von 50 °C erhalten, wenn man die Mischpolymerisation von Butadien und Styrol in Gegenwart einer Diazoverbindung, dem «Nitrazole CF» (p-Nitrobenzol-diazonium-p-chlorbenzol-sulfonat), als Katalysator vornimmt. Es soll dem üblichen, durch warme Polymerisation erhaltenen GR-S-Kunstkautschuk überlegen und dem durch kalte Polymerisation erhaltenen Produkt wahrscheinlich mindestens gleichwertig sein. C.S.

679.56/.57... *Resine polyestere e plastici rinforzati.* G. Saccenti, Chim. e Ind. *34*, 412–8 (1952). – Le resine polyestere offrono la possibilità di produrre – con speciali riempitive – manufatti di dimensioni anche grandissime con basse pressioni e con stampi assai meno costosi di quelli utilizzati generalmente per lo stampaggio delle altre resine sintetiche. I materiali più comunemente usati a questo scopo sono: la carta, i tessuti di fibre vegetali o sintetiche, ma sopratutto i tessuti e i mats di vetro. Questi materiali rispondono a particolari requisiti. C.S.

## Economie Wirtschaft Economia

### Schweizerische chemische Industrie

Die Ausfuhren chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz zeigten für die beiden vergangenen Monate das nachstehende Bild:

| Warengruppe | August 1952 | September 1952 |
|---|---|---|
| | Exportwerte in 1000 Franken | |
| a) Apotheker- und Drogeriewaren | 24844 | 22078 |
| b) Chemikalien* | 6440 | 6878 |
| c) Farbwaren | 11535 | 16116 |
| d) Technische Fette, Öle usw. | 1124 | 1296 |
| Total | 43943 | 46368 |
| Zum Vergleich 1951 | 66956 | 67692 |

* ohne Zollposition 1084–7

Ein Vergleich der diesjährigen Zahlen mit jenen des Vorjahres zeigt deutlich die Abschwächung, die unsere Chemie-Exporte erfahren haben. Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch, wenn man die Ergebnisse der drei ersten Quartale der beiden Jahre einander gegenüberstellt. Während bei den pharmazeutischen Artikeln nur ein ganz geringer Rückgang gegenüber 1951 festgestellt werden kann, ist dieser bei den Chemikalien für gewerblichen Gebrauch schon stark ausgeprägt und besonders empfindlich bei den Farbstoffen. Die weltweite Flaute in der Textilindustrie, eine ganz allgemeine Zurückhaltung des Marktes, die ausländische Konkurrenz und, *last not least*, einschränkende und protektionistische Maßnahmen einiger großer Abnehmerländer haben alle zu dieser rückfälligen Entwicklung beigetragen. Bei solchen Zahlenvergleichen darf allerdings nicht außer acht gelassen werden, daß sich das Jahr 1951 durch eine ganz besonders günstige Exportkonjunktur auszeichnete, und daß der Vergleich etwa mit dem Jahr 1950 oder 1949 ein viel ausgeglicheneres Bild ergibt. So hält das Ergebnis der ersten neun Monate des laufenden Jahres, gesamthaft betrachtet, ziemlich genau die Mitte zwischen jenem der Jahre 1949 und 1950.

Für das Gebiet unserer Außenhandelsbeziehungen sind seit unserer letzten Berichterstattung folgende Ereignisse festzuhalten:

Mit der *Bundesrepublik Deutschland* wurden im September verschiedene ergänzende Vereinbarungen über den Waren- und Zahlungsverkehr getroffen. Nachdem dieses Land Mitte August durch Erweiterung der Freilisten den Anteil der liberalisierten Einfuhr von 75 auf 81 % seiner gesamten Importe gebracht hat, ergab sich die Notwendigkeit einer entsprechenden Anpassung der vertraglichen Kontingente. Diese wurden in der gleichen Proportion herabgesetzt, als neue Warengruppen auf die Freilisten gelangten, während die für die liberalisierten Exporte zugestandenen Plafonds entsprechende Erhöhungen erfuhren. Auf dem Gebiet der Chemie betrifft die Ausweitung der Freilisten Ausfuhren, die sich wertmäßig auf rund zwei Millionen Franken pro Jahr beziffern. Von der chemischen Branche sind gegenwärtig dem Kontingentssystem nur noch die Farbstoffe und die Gruppe «Andere chemische Erzeugnisse» unterstellt, während alle übrigen Artikel auf der Freiliste figurieren und deshalb ohne mengenmäßige Begrenzung nach Deutschland exportiert werden können. Unser Warenverkehr mit dem nördlichen Nachbarland hat damit eine Auflockerung erfahren, mit der man noch vor Jahresfrist kaum zu rechnen gewagt hätte.

Für eine Reihe von Ländern ergaben sich aus stattgefundenen Besprechungen Übergangsregelungen im Hinblick auf später zu führende eingehendere Verhandlungen.

So erfolgte bei den Exportkontingenten für *Finnland* für die Zeit vom 1. September bis 30. November 1952 die Freigabe von 20% der im August 1951 vereinbarten und zum Teil im Januar 1952 erhöhten Wertgrenzen.

Mit den *Niederlanden* waren ursprünglich Verhandlungen für den Monat August vorgesehen, die indessen aus technischen Gründen nicht stattfinden konnten. Die bis Ende September gültigen Warenlisten sind deshalb für weitere sechs Monate, d.h. bis zum 31. März 1953, verlängert worden, wobei allerdings die Absicht besteht, die Verhandlungen noch im Laufe dieses Herbstes zu führen und die neuen Vereinbarungen rückwirkend auf den 1. Oktober in Kraft treten zu lassen.

Mit *Dänemark* laufen Verhandlungen im Hinblick auf die einjährige Verlängerung der am 30. September dieses Jahres abgelaufenen Vereinbarungen. Eine Einigung ist bald zu erwarten, und bis dahin werden Ausfuhren nach diesem Land nach den bisher gültigen Grundsätzen abgewickelt.

*Schweden* hat seine Einfuhrpolitik zu Beginn September weiterhin gelockert, und zwar dadurch, daß bis auf weiteres für eine Reihe von nichtliberalisierten Waren, ohne daß diese auf die Freiliste gesetzt würden, Importlizenzen freizügig erteilt werden, und zwar ohne Rücksichtnahme auf allenfalls bestehende bilaterale Kontingente.

Das Ergebnis der Ende September mit *Indonesien* gepflogenen Verhandlungen kann als durchaus günstig bezeichnet werden. Was die chemische Industrie anbetrifft, gelang es der schweizerischen Delegation, die sich nach Djakarta begeben hatte, Kontingente bzw. Zusagen zu erwirken, die nicht nur die Aufrechterhaltung des bisherigen Exportvolumens sicherstellen, sondern für manche Produkte auch noch deren Ausweitung erlauben sollten. Bei dem beträchtlichen Interesse, den der indonesische Markt für schweizerische Artikel an den Tag legt, sind die erzielten Ergebnisse besonders bedeutungsvoll.

Die gegenwärtig mit *Frankreich* laufenden Verhandlungen – sie haben dieser Tage aus rein technischen Gründen einen kurzen Unterbruch erfahren – zeigen einmal mehr die äußerst ungünstigen Auswirkungen der französischen Devisenlage auf die Außenhandelsbeziehungen. Die Schwierigkeiten fallen um so mehr ins Gewicht, als ja unser westliches Nachbarland einer der besten und traditionellsten Abnehmer schweizerischer Erzeugnisse und zugleich für uns ein wichtiges Lieferland ist. Der Wunsch ist deshalb hüben und drüben allgemein, es möchte in den gegenwärtigen Verhandlungen gelingen, an dem von den Verhältnissen aufgezwungenen System des kurzfristigen *modus vivendi* zumindest einige Verbesserungen anzubringen, die einen etwas weniger behinderten Ablauf des Wirtschaftsverkehrs ermöglichen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

## Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

### Matières plastiques

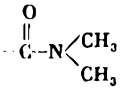
*A. Fabrication*

*Lehmann & Voß & Co., Hamburg (Deutschland):*

**278298** (P 48). Mélanges caoutchouteux donnant des produits à propriétés améliorées. Ils contiennent des oxydes minéraux à point de fusion élevé, obtenus par vaporisation des matières premières et condensation des vapeurs.

*E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (USA):*

**278947** (P 42, 44). Composition contenant un polyacrylonitrile. Elle renferme, comme solvant ou plastifiant, un composé présentant dans sa molécule le radical



Utilisable pour la fabrication de fibres textiles, comme colle, vernis...

**279638** (P 42, 44). Composition contenant un polyacrylonitrile. Elle renferme, comme plastifiant ou solvant, un composé présentant dans sa molécule au moins un groupe =CH-sulfoxy-, dans lequel la valence libre du groupe sulfoxy est aussi rattachée à un carbone. Mêmes utilisation que la composition du brevet 278947.

**279639** (P 44). Composition contenant un polyacrylonitrile. Elle renferme, comme solvant ou plastifiant, un composé présentant plusieurs groupes solvogènes dont au moins un est le groupe =N-CO-H, dont les deux valences de l'atome d'azote sont saturées par des carbones portant chacun au moins un atome d'hydrogène. Mêmes utilisations que la composition du brevet 278947.

*Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Bâle (Suisse):*

**279640** (49). Mélange, comprenant un polymérisat granulé, un monomère liquide et un catalyseur. Le polymérisat est constitué par des grains d'au moins deux grosseurs différentes, ces grosseurs étant dans un rapport déterminé. Moulage rapide à basse température.

*N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye (Pays-Bas):*

**279641** (P 48). Polymérisation de chlorure de vinyle. La polymérisation s'effectue au sein d'un alcool aqueux, à une température de 30-60 degrés, en présence de quantités déterminées d'alcool, d'eau, d'un peroxyde et d'un éther méthylique d'un polysaccharide. On obtient une masse formée de grains de grosseur homogène, se filtrant bien.

**280198** (P 48). Préparation de copolymères. Une partie au moins du mélange des monomères est conduit dans un appareil d'examen, d'après les indications duquel on règle la vitesse d'introduction des monomères dans l'enceinte de réaction.

**280485** (P 47). Traitement de polymères, en vue de les rendre aptes à être mélangés avec des plastifiants pour former des pâtes. On disperse le polymère à l'état pulvérulent dans un milieu gazeux et on fait subir aux grains l'action de la chaleur, de façon à les ramollir partiellement. Formation plus facile de mélanges plastifiés ne gélatinisant pas prématurément.

*Corning Glass Works, Corning (USA):*

**279913** (P 44). Polymérisation d'un organo-siloxane liquide. On chauffe l'organo-siloxane à une température supérieure à 100 degrés en présence d'un peroxyde diacylique aromatique, jusqu'à obtention d'un solide caoutchouteux. Formation de revêtements isolants, d'isolants, d'articles résistants aux températures extrêmes, à l'eau, aux huiles.

*American Cyanamid Company, New York (USA):*

**279914** (P 47). Composition plastique, pour la fabrication d'articles moulés. Elle comprend un aminoplaste thermodurcissable et une triazine d'un type déterminé. Ne s'attache pas aux moules.

**280194** (P 47). Compositions résineuses. On chauffe une solution aqueuse d'un produit de condensation mélamine-formaldéhyde, en présence de furfurol. Donnent des articles moulés très résistants et très stables.

**280483** (P 47). Composition résineuse. Elle comprend un aminoplaste thermodurcissable et une chlorotriazine. Durcissement rapide.

**281139** (P 46). Composition thermodurcissable. Elle comprend une résine amino-aldéhyde fusible, plastifiée par une polyamide de structure linéaire. Pour le moulage et la fabrication de produits feuilletés; fournit des articles de dimensions stables, tenaces et flexibles.

*The Mathieson Alkali Works, New York (USA):*

**280193** (P 47). Procédé pour empêcher ou retarder la polymérisation de composés organiques polymérisables, notamment du dichlorostyrolène. On incorpore à ces composés un produit obtenu en traitant avec du chlorure stannique, à température élevée, un composé polyhydroxybenzénique dont deux groupes hydroxyle sont en para ou ortho relativement l'un à l'autre.

*Somo, Société pour les Métaux Ouvrés, Genève (Suisse):*

**280197** (49). Composition thermoplastique à base de résine vinylique. Elle contient 3 à 15% d'un absorbeur de CIH pulvérulent et 3,5 à 25% d'huile lourde bouillant entre 150 et 220 degrés sous 1 mm de Hg. Résiste aux agents chimiques, ne vieillit pas, possède d'excellentes qualités mécaniques.

*Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Paris (France):*

**280484** (P 47). Polymères et copolymères du chlorure de vinyle. On fait passer préalablement le chlorure de vinyle monomère sur du charbon actif chauffé et l'on effectue au moins la dernière phase de la polymérisation en présence d'une substance tampon capable de réagir avec le CIH libéré. Obtention de polymères pulvérulents d'une grande homogénéité, de poids moléculaires moyen élevé et de grande stabilité.

*Max R. Wirth, Bâle (Suisse):*

**280486** (49). Précondensat mixte, soluble dans l'eau, pour l'imprégnation de fibres et matières fibreuses. On fait agir de la formaldéhyde sur de la dicyandiamide et de l'urée, en présence d'eau, de façon à obtenir un précondensat mixte dans lequel le constituant urétique est combiné au constituant dicyandiamidique de manière à empêcher un accroissement indésirable des particules du condensat mixte.

*Happé Products Limited, Londres (Grande-Bretagne):*

**281142** (P 47). Compositions contenant au moins une résine synthétique. On plastifie une résine non hydrophobe, à base de formaldéhyde, avec une substance albuminoïde. Fabrication d'objets moulés, de colles.

*Lewis Berger & Sons Limited, Londres (Grande-Bretagne):*

**281445** (P 46, 47). Fabrication d'interpolymères, par réaction du styrène avec un ou des acides gras d'huiles siccatives en faisant monter la température jusqu'à au moins 200 degrés. Obtention de produits liquides, solubles dans les hydrocarbures aromatiques.

**281761** (P 46, 47). Produit contenant des interpolymères du styrène et d'une huile siccative. Un mélange contenant du styrène et 10 à 70% d'huile siccative est chauffé en présence de soufre (0,5 à 5% du poids de l'huile). Produit huileux, soluble dans les solvants aromatiques et convenant pour l'imprégnation et le revêtement.

**282097** (P 48). Interpolymère du styrène avec une résine alkyde oléomodifiée. On chauffe le mélange des ingrédients en présence de soufre (0,5 à 5% par rapport à la teneur en huile de la résine alkyde). Vernis, peinture, imprégnation.

*Peter Rathgeber, Heilbronn-Böckingen (Deutschland):*

**281446** (49). Caoutchouc mousse. Une dispersion de caoutchouc est transformée en mousse et cette dernière gélifiée en employant un dérivé de l'acide acrylique comme agent de gélification. Possibilité de réaliser de façon lente le processus de gélification.

*Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»), Ludwigshafen a. Rh. (Deutschland):*

**281762** (P 49). Masse plastique. Elle consiste en un mélange d'une matière organique filmogène et d'un plastifiant formé par un ester de l'acide carbonique et du butanediol-1,4 ainsi que d'un alcool saturé, chloré, dont le reste alcoyle contient de 6 à 18 atomes de carbone. Fabrication d'objets moulés, laques, films, colles, revêtements.

*Electronized Chemicals Corporation, New York (USA):*

**282096** (P 42). Procédé de polymérisation. On soumet les matières à polymériser à l'action d'un rayonnement corpusculaire (électrons à vitesse élevée).

*International General Electric Company, Inc., New York (USA):*

**282740** (P 44). Matériel caoutchouteux résistant à la chaleur et conservant son élasticité aux basses températures. On chauffe un diméthylsiloxane ($CH_3/Si$ = 1,98 à 2) en présence d'un catalyseur contenant du fer, et on mélange l'élastomère avec une charge solide.

*B. Utilisation et traitement des matières plastiques*

*N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye (Pays-Bas):*

**279915** (P 48). Fabrication d'articles à l'aide de polymères à longues chaînes carbonées et à liaisons carbone-carbone non saturées, par extrusion, traitement avec le dioxyde de soufre et en employant un hydroperoxyde comme accélérateur de réaction; on utilise un hydroperoxyde dérivant d'un hydrocarbure à courte chaîne aliphatique et contenant en outre au moins un noyau aromatique.

*Svit, národní podnik, Gottwaldov (Tchécoslovaquie):*

**280195** (P 47). Fabrication de cuir artificiel, à l'aide de polyamides. Des masses de fibres polyamidiques sont imprégnées avec des solutions de polymères linéaires contenant de l'azote et pressées. Résiste à l'eau chaude, aux huiles, aux matières grasses, etc.

*Imperial Chemical Industries Limited, Londres (Grande-Bretagne):*

**280196** (P 48). Fabrication d'articles, notamment de feuilles, présentant une surface lisse, à l'aide de matières liquides renfermant le groupe $CH_2=C=$. Une surface proche de la superficie lisse à obtenir est chauffée à une température suffisante pour empêcher la condensation de constituants volatils s'échappant de la masse.

*Jihočeské papírny, národní podnik, Český Krumlov (Tchécoslovaquie):*

**280841** (P 48). Préparation de masses pressées. La boue résiduaire de l'obtention de «Tallöl» est débarrassée des acides minéraux et les matières solubles ou gonflant dans l'eau sont transformées en matières insolubles, devenant plastiques à chaud.

*Marc Alfred Chavannes, New York (USA):*

**281140** (P 45). Fabrication d'un film en matière résineuse dont une face au moins porte des ondulations. On forme sur un support une couche d'un organosol résineux, on applique sur cette couche un agent de gonflement pour produire des ondulations et on sèche.

*Happé Products Limited, Londres (Grande-Bretagne):*

**281141** (P 47). Fabrication d'objets moulés. On mélange une résine urée-formaldéhyde colloïdale, une solution acide d'un accélérateur de prise, une substance albuminoïde et de l'urée, et on solidifie ce mélange dans un moule.

### Industrie du cuir; matières tannantes

*American Cyanamid Company, New York (USA):*

**275804** (P 46). Fabrication de cuir blanc, tanné au chrome, résistant à la lumière. On imprègne du cuir tanné au chrome avec un sulfonate aromatique (tannant) et avec de la méthylol-mélamine hydrosoluble.

*Dr. Michael Erlenbach und Dr. Adolf Sieglitz Frankfurt a.M.-Höchst (Deutschland):*

**278295** (P 48). Préparation d'une matière tannante. On sulfonse du bêta-naphtol en présence de colophane, fait agir sur le mélange un mélange de phénol et de crésol brut et traite avec de la formaldéhyde.

**278294** (P 48). Préparation d'une matière tannante. On sulfonse du bêta-naphtol en présence de colophane, fait agir sur ce mélange un produit de condensation crésol-phénol-formaldéhyde et traite avec de la formaldéhyde.

*Stalinovy závody, národní podnik, Litvínov (Tchécoslovaquie):*

**280192** (P 47). Matière tannante synthétique. On traite une fraction obtenue lors de la distillation d'huile phénolée avec une solution aqueuse de formaldéhyde.

*J.R. Geigy AG., Bâle (Suisse):*

**280482** (52). Produit de condensation à action tannante. On chauffe de l'acide p-phénolmonosulfonique à 145–190 degrés, sous vide, et condense la polysulfone obtenue avec de l'urée et de la formaldéhyde.

*Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Deutschland):*

**281138** (49). Tannage de peaux animales. On utilise une solution d'un produit de condensation obtenu par fusion de résines issues de combinaisons oxy-aromatiques, avec de l'acide amidosulfonique.

### Composés organo-siliciques

*Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Deutschland):*

**279623** (49). Mélange de phénylchlorosilanes. On fait réagir du tétraphényl-silicium avec du tétrachlorure de silicium, à 200–500 degrés. Matière première pour la fabrication de silicones.

**279908** (49). Alcoyl-halogénosilanes, par action d'halogénures d'alcoyle sur du silicium. On effectue un brassage du courant d'halogénures passant sur une masse de contact.

**280469** (49). Organo-halogénosilanes, par action d'hydrocarbures halogénés sur du silicium. La réaction est effectuée dans une série de zones de réaction adjacentes, en relation avec un milieu échangeur de chaleur.

*Union Chimique Belge, Société Anonyme, Bruxelles (Belgique):*

**279622** (P 47). Fluorure de phényl-silicium. Un halogénure de phénylmagnésium est ajouté peu à peu à un solvant saturé de tétrafluorure de silicium.

**282372** (P 46, 47). Ethyl-éthoxy-polysiloxane. On fait réagir un halogénure d'éthyl-magnésium avec un silicate d'éthyle obtenu au moyen d'un mélange d'éthanol et d'eau.

**282374** (49). Liquides contenant des esters siliciques. On incorpore à un ester silicique anhydre ou faiblement hydraté une quantité non supérieure à 5% d'un composé inorganique contenant un groupe $-NH_2$ et soluble dans l'ester silicique. Revêtement, imprégnation, liant.

*Dow Corning Corporation, Midland (USA):*

**282373** (P 47). Diméthylpolysiloxane. On soumet un diméthyl-alcoxychlorosilane à une condensation avec élimination de chlorure d'alcoyle, en phase liquide et en présence de chlorure ferrique.

**282727** (P 47). Dihydroxyméthyl-tétraméthyl-disiloxane symétrique. On soumet un dicyloxyméthyl-tétraméthyl-disiloxane symétrique à une alcoolyse.

*Rudolf Decker und Dr. Hellmuth Holz, München (Deutschland):*

**282375** (P 49). Organohalogénosilanes. Par action d'un halogénure d'alcoyle ou d'aryle sur un alliage de silicium. On utilise un alliage contenant du silicium, du cuivre et un élément des 5e à 8e groupes, activé par un métal lourd.

*Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris (France):*

**282726** (P 47). Diméthylsiloxane. On transforme un diméthyldihalogénosilane en diacétate de diméthylsilyle et on soumet ce dernier, purifié, à une hydrolyse.

### Chimie minérale

*Carbonisation et Exploitations forestières S.A. (C.E.F.), Genève (Suisse):*

**276714** (48). Solution ammoniacale renfermant du zinc. Par traitement d'oxyde de zinc avec une solution aqueuse d'ammoniac renfermant un sel d'ammonium d'un acide fort. Extraction plus facile du zinc des minerais grillés ou calcinés.

*Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Deutschland):*

**277978** (49). Obtention de chlorite de sodium à partir de dioxyde de chlore. Celui-ci est réduit par un excès d'acide arsénieux, en présence d'hydroxyde de sodium.

**280177** (49). Obtention de sulfhydrates par action d'hydrogène sulfuré sur des sulfures alcalins. On réalise l'opération avec du sulfure solide, à une température entre la température de fusion du sulfure alcalin et celle du sulfhydrate.

*United States Rubber Company, New York (USA):*

**277977** (P 47). Obtention d'acide fluosulfonique à partir d'un mélange épuisé contenant de l'acide fluosulfonique, de l'acide sulfurique et de l'acide fluorhydrique (fabrication du DDT). On ajoute au mélange de l'anhydride sulfurique pour transformer l'acide fluorhydrique en acide fluosulfonique.

*Jacques Fondal, New York (USA):*

**278931** (P 44). Réduction des oxydes supérieurs du manganèse. On chauffe les oxydes à réduire à 600–800 degrés, d'abord en atmosphère non réductrice puis en atmosphère réductrice.

*Francis Hekking, New York (USA):*

**279624** (P 45). Oxyde ferrique finement divisé. On chauffe du chlorure ferreux aqueux pour former le sel monohydraté, puis on oxyde ce sel pour le transformer en oxyde ferrique. Pigment, rouge à polir, etc.

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

**279907** (P 47). Acide nitrique concentré, par oxydation de l'ammoniac. Les gaz comprimés, avant d'entrer dans les chambres d'oxydation, passent par un réfrigérant horizontal contenant des corps réfrigérant verticaux. Réduction de la concentration des produits de condensation dans le réfrigérant.

*F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Bâle (Suisse):*

**280466** (49). Catalyseur au palladium pour hydrogénation sélective. Il contient du plomb.

*Max Hicguet, Paris (France):*

**281430** (50). Mélanges de magnésie et de carbonate de calcium, notamment pour l'épuration des eaux. On soumet de la dolomie à une cuisson en enceinte close, en présence de $CO_2$ à une température d'au moins 700 degrés, et à un refroidissement effectué également en présence de $CO_2$.

*Edigio Cattaneo, Lugano (Suisse):*

**282082** (49). Désagrégation des minerais de chrome, au moyen de réactifs en poudre et de substances gazeuses. Le minerai pulvérisé, le réactif et le gaz sont finement distribués dans une chambre chauffée et on laisse la poudre s'accumuler en une couche contenant le gaz.

*Dr. ing. Antonio Rebuffat, Milan (Italie):*

**282371** (P 47). Mélanges de zéolithes de sodium et de potassium. On soumet un mélange de chaux et d'argile à une cuisson et on fait agir une solution de composé de sodium et de potassium sur le produit.

M. Marmier

## Korrigenda

Dans la rubrique «Nouveaux brevets suisses» (Chimia *6*, 128, 1952), une erreur nous fait attribuer le brevet 277650 au Dr. Richard Klar, Frankfurt a.M. En fait le titulaire de ce brevet est *M. Hermann Frischer, New York.*

M. Marmier

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

CHIMIA

Volumen 6 Fasc. 12 1952 Pag. 277–300

# Evaluation des irones dans leurs mélanges et dans les essences absolues d'iris*

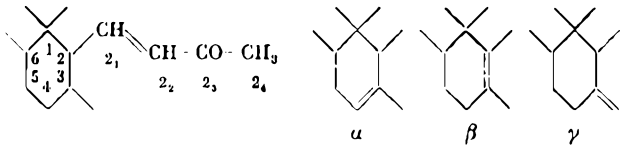
Par Yves-René Naves

docteur ès sciences, collaborateur scientifique de L. Givaudan et Cie. S.A.
à Vernier-Genève (Suisse)

## Introduction

Les irones constituent un groupe de cétones isomères, $C_{14}H_{22}O$, possédant la structure de méthyl-6-ionones et distinguées, suivant la position intracyclique ou semi-cyclique de la liaison éthylénique en 3, en irones $\alpha$, $\beta$, $\gamma$[1]. On voit immédiatement qu'il peut exister des stéréoisomères éthyléniques par la chaîne latérale et, pour les irones $\alpha$ et $\gamma$, des stéréoisomères cyclaniques en 2–6; en outre, que les atomes de carbone 2 et 6 portent l'activité rotatoire optique. Toutefois des constatations spectrales interprétées comme traduisant des contraintes tensionnelles signifieraient l'existence de la seule trans ($2_1$, $2_2$) $\beta$-irone, à l'exclusion de son stéréoisomère[2].

J'ai proposé d'appeler iso les irones trans en 2,6 et néo celles trans en $2_1$, $2_2$[3].

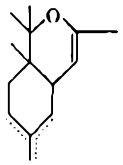



## Irones synthétiques

Avec mes collaborateurs, j'ai décrit en 1944, dans des plis cachetés, ouverts en 1947 ou en 1949, les deux voies de synthèse les plus économiques, actuellement exploitées par l'industrie[4]. Nous avons reconnu les premiers, par la suite, que ces synthèses livrent, en outre de l'iso-$\alpha$-irone, isolée la première à l'état pur de ses mélanges avec ses isomères[5], de l'$\alpha$-irone[6], de la néo-$\alpha$-irone[7], de la néo-$\beta$-irone[8] et enfin, de petites proportions de néo-$\gamma$-irone[9].

Les deux voies recourent à la cyclisation de pseudo-irones (méthyl-3-pseudo-ionones) et l'on obtient, suivant la nature de l'agent de cyclisation, les conditions de la cyclisation, des proportions prédominantes ou de néo-$\beta$-irone ou d'irones $\alpha$ et, suivant la structure spatiale des pseudoirones, plus ou moins d'$\alpha$-irone ou d'iso-$\alpha$-irone[10]. C'est ainsi que le trifluorure de bore utilisé dans certaines conditions donne près de 80% d'irones $\alpha$ et, par rapport aux autres agents de cyclisation utilisés auparavant, proportionnellement plus d'$\alpha$-irone[11].

Il se forme en outre, dans tous les cas, des proportions plus ou moins grandes d'oxydes $C_{14}H_{22}O$, donc isomères des irones, qu'on doit considérer comme dérivés de l'isochromanne et dont la formation révèle un processus de cyclisation jusqu'à présent inédit. Ces corps




sont susceptibles de donner, au contact de réactifs usuels des irones (semicarbazide, hydroxylamine, hydrazines, etc.) des dérivés hydroxycétoniques. L'odeur de ces oxydes, fencholique, de moisi, est indésirable. Ils doivent être éliminés des préparations d'irones destinées à la parfumerie.

## Constituants cétoniques de l'iris

Les distillats et les extraits d'iris renferment l'$\alpha$-irone, la néo-$\alpha$-irone, l'iso-$\alpha$-irone[12], la néo-$\gamma$-irone[13] et une autre irone $\gamma$[14], la néo-$\beta$-irone et, en proportions faibles, des dérivés de l'isochromanne évoqués ci-dessus.

A coté de ces substances $C_{14}H_{22}O$ se trouve une cétone $C_{14}H_{24}O_2$ qui pourrait être une hydroxydihydroirone[15] et il a été reconnu en outre la présence du furfurol[16], de cétones $C_{10}H_{16}O$[15,16]; $C_{10}H_{16}O_2$[16]; $C_{10}H_{18}O$[15,17]; de l'acétophénone[15,11]; de l'acétovanillone[15]; de l'acéto-

* Communication présentée à Cannes, le 23 septembre 1952, devant le Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences, sous la présidence du Prof. M. Mousseron.

[1] Voir l'exposé général par Naves, Bull. Soc. Chim. France (5) *17*, D. 99 (1950).

[2] Naves, Bull. Soc. Chim. France (5) *18*, 243 (1951).

[3] Naves, Helv. Chim. Acta *32*, 969 (1949).

[4] Naves, Grampoloff et Bachmann, Helv. Chim. Acta *30*, 1608 (1947); Naves et Grampoloff, Helv. Chim. Acta *32*, 2552 (1949) et référence[1].

[5] Référence[4] et Naves et Bachmann, Helv. Chim. Acta 30, 2242 (1947).

[6] Naves, Helv. Chim. Acta *31*, 1106 (1948).

[7] Naves, Helv. Chim. Acta *31*, 1280 (1948).

[8] Naves, Helv. Chim. Acta *31*, 901 (1948).

[9] Naves, Bull. Soc. Chim. France (5) *17*, 1241 (1950).

[10] Naves et Ardizio, Bull. Soc. Chim. France (5) *17*, 793 (1950).

[11] Naves, Helv. Chim. Acta *31*, 1105 (1948).

[12] Naves, Helv. Chim. Acta *31*, 1282 (1948).

[13] Naves, Helv. Chim. Acta *31*, 2047 (1948); Naves et Bachmann, Helv. Chim. Acta *32*, 402 (1949).

[14] Naves, Helv. Chim. Acta *32*, 2192 (1949).

[15] Naves, Helv. Chim. Acta *32*, 1351, 2171 (1949).

[16] Tiemann, Chem. Ber. *33*, 431 (1950).

[17] Schimmel & Co., Bericht, April 1907, p. 65; Oktober 1908, p. 62.

vératrone[15, 16]; du nonène-2-al[16] et d'autres aldéhydes[16]. Les proportions relatives des diverses irones dépendent non seulement du chimisme végétal mais encore des traitements subis au cours de la dessication et de la maturation des racines et de l'extraction des produits. Mais il semble que l'on a parfois, par ignorance des conditions réelles, exagéré l'influence de ces traitements, en particulier sur la proportion des irones $\gamma$ par rapport à l'ensemble des irones[18].

Les irones des racines d'iris sont au moins en partie racémisées et elles le sont en proportion variable et relativement à l'atome de C en 6, comme le montre la diversité des pouvoirs rotatoires des préparations de néo-$\beta$-irone obtenues par l'isomérisation de l'ensemble des irones.

L'isolement des irones à partir des essences, absolues ou résinoïdes d'iris, demeure une opération délicate et peu satisfaisante. La distillation fractionnée permet d'atteindre une concentration de 90 à 95%; l'emploi des réactifs de GIRARD et SANDULESCO altère les proportions d'isomères et n'élimine qu'imparfaitement d'autres constituants cétoniques; l'usage de la phénylsemicarbazide est dispendieux et long et il s'accompagne de la disparition d'une fraction des irones $\gamma$ avec enrichissement, notamment, en néo-$\alpha$-irone[19].

### Analyse technique des mélanges d'irones

La composition des mélanges d'irones peut être effectuée aujourd'hui ainsi:

1° *La teneur en néo-$\beta$-irone* est déterminée soit par réfractométrie, soit par spectrométrie dans l'ultraviolet.

2° *La teneur en irones $\gamma$* est déduite de l'ozonolyse par la méthode de DOEUVRE.

3° *Le rapport des teneurs en $\alpha$-irones et iso-$\alpha$-irones* est connu par la transformation de ces cétones en semicarbazones des dihydro-irones $\alpha$.

La technique d'ozonolyse utilisée par RUZICKA et ses collaborateurs conduit à des conclusions erronées et la technique spectrométrique infrarouge de ces mêmes auteurs repose sur des bases trop étroites pour qu'on puisse l'utiliser valablement.

#### *1. a) Détermination de la teneur en néo-$\beta$-irone par réfractométrie*

Tandis que les indices de réfraction $n_D20$ des irones $\alpha$ et $\gamma$ sont voisins de 1,5010 et la dispersion $(n_F - n_C) \cdot 10^4$ de 132, la néo-$\beta$-irone $\alpha$ $n_D20 = 1{,}5194$ et $(n_F - n_C) \cdot 10^4 = 185{,}3$[20, 21].

L'expérience montre que les variations de $n_D$ et de la dispersion en fonction de la proportion de néo-$\beta$-irone contenue dans les mélanges d'irones sont approximativement linéaires. Il s'ensuit que l'on peut aisément estimer cette proportion lorsqu'on connaît les caractères du mélange des isomères accompagnant la néo-$\beta$-irone et même dans le cas contraire, quoique avec une plus large approximation, en prenant pour valeurs moyennes de ces caractères 1,5010 et 132, à la condition dans ce cas d'avoir affaire à plus de quelques pour cent de néo-$\beta$-irone. La précision moyenne est, en valeur absolue et dans le premier cas, si n est mesuré à $\pm$ 0,0002 près, de l'ordre de 2%.

#### *1. b) Détermination de la teneur en néo-$\beta$-irone par spectrométrie dans l'ultra-violet*

Les solutions de néo-$\beta$-irone présentent une bande intense et caractéristique dont le maximum est à 294,5 m$\mu$ lorsque le solvant est l'alcool éthylique 95% et à 282 m$\mu$ lorsque le solvant est l'isooctane (triméthyl-2,2,4-pentane).

Les coefficients d'extinction $\varepsilon \,^{\text{mol/litre}}_{1\text{ cm}}$ des divers isomères à 294,5 m$\mu$ dans l'alcool sont les suivants[22]:

$\varepsilon \,^{\text{mol/litre}}_{1\text{ cm}} = 148$ ($\alpha$-irone); 120 (néo-$\alpha$-irone); 282 (iso-$\alpha$-irone); 125 (néo-$\gamma$-irone); 11.500 (néo-$\beta$-irone).

Le pourcentage en néo-$\beta$-irone se calcule ainsi:

$$x\,\%\ \text{néo-}\beta\text{-irone} = \frac{\varepsilon\ \text{mesurée} - \varepsilon\ \text{isomères}}{11.500 - \varepsilon\ \text{isomères}}\ 100$$

$$\varepsilon\ \text{mél. isomères m, n, p, ...} = \frac{\varepsilon\,m\,\% + \varepsilon\,n\,\% + \varepsilon\,p\,\% \ldots}{100}$$

La précision moyenne, si l'on utilise par exemple le spectrophotomètre de BECKMAN, modèle DU, est encore, en valeur absolue, de l'ordre de 2%.

#### *2. Détermination de la teneur en irones par l'ozonolyse par la méthode de* DŒUVRE

On se souvient qu'en 1936, réformant ses techniques antérieures d'ozonolyse, DŒUVRE est parvenu à une analyse sensiblement correcte des substances à méthylène terminal, en réduisant leur ozonide en milieu fortement acide et en présence d'un grand excès de réactif de SCHIFF. Le rendement en aldéhyde formique, évalué colorimétriquement, est alors de l'ordre de 95 à 100%, sauf dans quelques cas de groupes terminaux vinyliques[23]. J'ai récemment perfectionné la technique. Appliquée à quelques milligrammes de substance, elle m'a donné des résultats voisins de 100%[24]; le procédé modifié a été éprouvé par KARRER et KEBRLE[25] et, compte tenu de l'expérience apportée par ces auteurs, voici comment il convient de l'appliquer:

On ozonise une prise d'essai pouvant renfermer environ 3 mg d'irone $\gamma$ mise en solution dans 6 cm³ environ de mélange de 40 parties en poids d'acide acétique et de 60 parties d'acétate d'éthyle convenablement purifiés. Un barboteur à la suite renferme 3 cm³ du même mélange.

[18] NAVES, Helv. Chim. Acta *32*, 1058 (1949).
[19] NAVES et BACHMANN, Helv. Chim. Acta *32*, 396 (1949).
[20] NAVES, Helv. Chim. Acta *32*, 972 (1949).
[21] NAVES, Bull. Soc. Chim. France (5) *18*, 244 (1951).
[22] NAVES, Bull. Soc. Chim. France (5) *17*, D 106, 107 (1950).
[23] DŒUVRE, Bull. Soc. Chim. France (5) *3*, 613 (1936).
[24] NAVES, Helv. Chim. Acta *32*, 1151 (1949).
[25] KARRER et KEBRLE, Helv. Chim. Acta *35*, 862 (1952).

Dans ces solutions refroidies à – 20° environ on fait barboter 5 à 6 fois la quantité théorique d'ozone sous la forme d'oxygène ozoné à 3–6% en poids. Dès la fin du barbotage on coule le contenu du barboteur d'ozonisation dans le mélange refroidi à 0° environ de 30 cm³ de réactif de SCHIFF, 15 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 40 cm³ d'eau distillée, placé dans un ballon jaugé de 100 cm³. On rince le barboteur par le contenu du barboteur de sécurité, puis à l'eau, en portant chaque rinçage dans la fiole jaugée dont on ajuste le contenu à 100 cm³ avec de l'eau.

On effectue un essai à blanc avec des irones *α* et on ajoute à cet essai, dans le ballon jaugé, 10 cm³ de solution d'aldéhyde formique à 30 mgr/litre.

Après cinq heures de repos on effectue les mesures colorimétriques au spectrophotomètre de BECKMAN à 595 mμ.

La courbe d'étalonnage est établie avec des solutions préparées en additionnant le mélange de réactif de SCHIFF, d'acide chlorhydrique et d'eau de 10, 11, 12,... 20 cm³ de solution titrée d'aldéhyde formique et complétant à 100 cm³, 5 heures avant lecture.

Le réactif de SCHIFF a été préparé en vue de nos essais en dissolvant 0,5 gr de Fuchsine P pour réactif de SCHIFF (Ciba) dans 10 cm³ de solution à 30% d'hydrogéno-sulfite de soude, 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et l'eau pour faire 500 cm³.

La quantité d'aldéhyde formique est corrigée de celle apportée par le solvant et par les irones *α* dans l'essai à blanc, le résultat du traitement des irones *α* étant tenu pour l'équivalent des réactions secondaires des irones de la prise d'essai et l'adjonction de 10 cm³ de la solution d'aldéhyde formique ayant pour objet de rapprocher les conditions colorimétriques.

Par cette méthode d'ozonolyse, mes collaborateurs et moi avons décelé de 9,8 à 55% environ d'irones *γ* au cours de l'examen d'une quarantaine de lots différents de produits de l'iris, pourcentage rapporté à l'ensemble des irones. C'est sans fondement objectif que certains auteurs ont prétendu que les titres que nous avons mesurés se sont accrus avec notre expérience. Ce malentendu provient vraisemblablement du fait que nos premières études ont porté consciemment sur des essences pauvres en irones *γ* ayant été choisies parmi d'autres pour leur bon rendement en phénylsemicarbazone d'*α*-irone[26].

Il est certainement indispensable que j'évoque ici une autre technique d'évaluation des irones *γ* par ozonolyse, que j'ai longuement éprouvée, alors que ses auteurs ne l'ont jamais mise en concurrence avec celle de DŒUVRE dont je recommande l'emploi. Les circonstances dans lesquelles cette technique a été d'abord utilisée sont quelque peu étonnantes et justifient des réserves. Tout nous conduit à en déconseiller l'emploi.

En la créant, RUZICKA eut cru se conformer à des conclusions de travaux dus à CLEMO et MCDONALD. Ces derniers ont été *qu'en hydrolysant les produits de l'ozonation* de substances à méthylène terminal, on peut obtenir jusqu'à un tiers de l'aldéhyde formique résultant de la réaction.

$$R_2C = CH_2 + O_3 \xrightarrow{H_2O} R_2CO + HCHO$$

Se basant sur le fait *qu'au cours de l'ozonation* de préparations considérées quelque peu arbitrairement comme de la *γ*-irone il se dégage au plus 35% d'équivalent moléculaire d'aldéhyde formique et confondant entièrement cette technique avec celle des auteurs britanniques, RUZICKA admit que ses préparations étaient pures et il adopta, pour l'étude de mélanges, le coefficient d'évaluation 1/0,35[27]. Il crut devoir admettre de l'étude de quelques lots que les mélanges naturels d'irones renfermeraient 75% d'irones *γ*[28], conclusion de toutes manières fort prématurée et bien propre à heurter les chimistes qu'une longue fréquentation des huiles essentielles a convaincu de la variabilité des rapports quantitatifs entre leurs constituants.

Après que j'eus montré la contradiction entre les conditions opératoires réalisées d'une part par CLEMO et MCDONALD et d'autre part par RUZICKA et que la proportion d'aldéhyde obtenue par hydrolyse est, grossièrement, un complément de celle résultant de l'évolution des ozonides durant l'ozonation[29], RUZICKA compléta sa technique par l'évaluation de l'aldéhyde résultant d'hydrolyse, qu'il trouva représenter jusqu'à la moitié du total, mais sans modifier pour cela le coefficient 1/0,35 qu'il avait adopté[30]. Ainsi donc, avant ma remarque, au cours de toutes ses analyses, cet auteur aurait observé l'évolution intégrale de tous les ozonides susceptibles de donner, par hydrolyse, de l'aldéhyde formique.

Je n'ai *jamais*, dans les conditions opératoires imitées des siennes, observé un tel fait. La proportion d'aldéhyde formique obtenue par l'hydrolyse, et qui atteint parfois les valeurs notées par CLEMO et MCDONALD, est toujours une fraction importante du rendement total. Celui-ci dépasse toujours 35% et il peut monter à 60–62% environ[31]. On voit donc que les teneurs en irones *γ* que RUZICKA a déduites de l'usage du coefficient 1/0,35 sont au dessus de la réalité et si l'on considère que les rendements observés par l'analyse répétée d'un même échantillon peuvent être fort différents, que la technique est longue et qu'elle se prête mal aux analyses en série, on ne saurait qu'en repousser l'usage, dans le cas qui nous occupe.

RUZICKA et ses collaborateurs[32] ont voulu justifier cette technique en l'associant à une technique par spec-

[26] NAVES, Helv. Chim. Acta *32*, 2191 (1949).

[27] RUZICKA, SEIDEL, SCHINZ et TAVEL, Helv. Chim. Acta, *31*, 257 (1948).

[28] *ibid.*[31], 272 (1948) 272; BÄCHLI, SEIDEL, SCHINZ et RUZICKA, Helv. Chim. Acta *32*, 1747 (1949).

[29] NAVES, Helv. Chim. Acta *31*, 899 (1948).

[30] SEIDEL, SCHINZ et RUZICKA, Helv. Chim. Acta *32*, 1739 (1948).

[31] NAVES, Helv. Chem. Acta *32*, 2186 (1949); OROSHNIK, KARMAS et MEBANE, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 297 (1952); NAVES et ARDIZIO, mémoires à l'impression.

[32] GÜNTHARD, RUZICKA, SCHINZ et SEIDEL, Helv. Chim. Acta *32*, 2198 (1949).

trométrie dans l'infra-rouge. Une telle justification est illusoire, mais je ne ferai pas ce procès ici, car il est l'un des objets d'un mémoire en cours d'impression pour le Bulletin de la Société Chimique de France.

*3. Détermination des α-irones et des iso-α-irones dans leurs mélanges*

Cette détermination repose sur l'hydrogénation sélective des irones α en dihydro-irones α. On sépare et évalue la dihydro-α-irone et la dihydro-iso-α-irone par leurs semicarbazones, lesquelles fondent, respectivement, à 172° 172,5° et à 144°–144,5°[33]. On efface ainsi la distinction entre irones et néo-irones et, contrairement à ce qu'on aurait pu redouter[34], l'hydrogénation ne s'accompagne pas d'une stéréomutation en 2,6[35].

On peut ainsi examiner les mélanges d'irones-α synthétiques et l'intérêt de cet examen ressort du fait que tandis que les odeurs de l'α-irone et de la néo-α-irone sont voisines, celles de l'iso-α-irone s'en écarte fortement et peut être tenue pour moins intéressante pour le parfumeur[36]. Si ces différences ont été mises en doute, il convient de souligner que ce doute a été élevé par des auteurs qui déclaraient à la même époque et dans d'autres publications ne pas connaître l'iso-α-irone[37].

[33] NAVES, Helv. Chim. Acta *31*, 304, 1106, 1281, 1871 (1948).
[34] SEIDEL, SCHINZ et RUZICKA, Helv. Chim. Acta *32*, 2111 (1949).
[35] NAVES et ARDIZIO, Bull. Soc. Chim. France (5) *17*, 794 (1950).
[36] NAVES, Helv. Chim. Acta *31*, 1104 (1948).
[37] L'odeur des mélanges d'irones α serait identique à celle de l'irone naturelle: SCHINZ, RUZICKA, SEIDEL et TAVEL, Helv. Chim. Acta *30*, 1811 (1947). SCHINZ, Ind. Parfum. *1948*, 40; ignorance de l'iso-α-irone: ROUVÉ et STOLL, Helv. Chim. Acta *30*, 2218 (1947); RUZICKA, SEIDEL, SCHINZ et TAVEL, Helv. Chim. Acta *31*, 268 (1948).

## Conclusions

Les mélanges d'irones présents dans les essences absolues d'iris, de même que les préparations d'irones obtenues par la cyclisation des pseudoirones ont une composition complexe. On doit attribuer à la méconnaissance de cette complexité plusieurs des contradictions que présente la littérature relative à ces produits et cette méconnaissance a bien souvent son origine dans l'emploi de techniques analytiques mal fondées.

On peut aujourd'hui déterminer aisément la proportion approximative de néo-β-irone présente par des mesures de réfractivité ou de l'absorption dans l'ultraviolet. La proportion d'irones γ peut être déterminée en faisant usage de la technique d'ozonisation de DŒUVRE telle que je l'ai adaptée. Celle-ci se prête à la mesure directe, sans emploi d'un coefficient de correction arbitraire, elle peut être appliquée à une série d'échantillons de manière très économique. Quant aux mélanges d'irones α, on peut, par hydrogénation en dihydroirones, connaître leur teneur en iso-α-irone, le moins intéressant des isomères pour le parfumeur.

Il n'est pas possible de caractériser les irones présentes dans les essences absolues par leur pouvoir rotatoire, car elles sont partiellement et irrégulièrement racémisées. Il en résulte que les mêmes isomères α étant présents dans les essences absolues et dans les préparations synthétiques d'irones α, aucun expert n'est aujourd'hui en mesure de démontrer ni même de plaider l'adjonction de préparations d'irones synthétiques aux essences absolues d'iris, lorsque cette adjonction n'apporte point trop d'iso-α-irone.

# Mikrochemie

*Ein wenig beachtetes Kapitel der Chemie*

Von Dr. GERTRUD BUSSMANN
Arzneimittel-Prüfungs-Anstalt des Schweizerischen Apotheker-Vereins, Bern

*Überblick.* Ist von Mikrochemie die Rede, so denken die meisten Chemiker an Mikrokohlenstoff- oder Stickstoffbestimmungen in organischen Substanzen, wie ja auch längst im Sprachgebrauch «Mikrolabor» der Raum heißt, wo quantitative organische Mikroanalyse getrieben wird. Doch Mikrochemie bedeutet viel mehr, nämlich ganz allgemein wissenschaftliches Arbeiten mit kleinen und kleinsten Substanzmengen, vom Gramm hinab bis zum Tausendstelmilligramm und Bruchteilen davon.

Die Geburtsstunde der Mikrochemie liegt wohl im Jahre 1705, als LEEUWENHOEK eine Abhandlung über die Kristallform von Salzen schrieb, und Mikrochemie trieb auch MARGGRAF, der 1747 seinen Rübenzucker unter das Mikroskop nahm. Richtig groß geworden jedoch ist unser Wissenszweig erst seit Anfang des 20. Jahrhunderts, und zwar besonders durch die österreichische Schule: Weltbekannt sind die Namen von FRIEDRICH EMICH, dem Altmeister der Mikrochemie (1860–1939, Graz), von HANS MOLISCH, dem Pflanzenphysiologen (1856–1937, Wien), von FRITZ PREGL (1869–1930, Graz), welcher die quantitative organische Mikroanalyse schuf, und von FRITZ FEIGL, dem heute in Rio de Janeiro tätigen Begründer der Tüpfelanalyse.

Als zu Beginn des 20. Jahrhunderts die leicht zugänglichen Naturstoffe weitgehend erforscht waren und die Wissenschaft sich lebenswichtigen, aber seltenen Stoffen zuwandte, riefen diese Arbeitsgebiete neuen Methoden, die erweitert und verfeinert heute unter dem Namen

Mikrochemie zusammengefaßt werden. Die lebhafte Entwicklung der Biochemie, der physiologischen, medizinischen und pharmazeutischen Chemie, die bahnbrechenden Fortschritte auf dem Gebiete der Atomenergie und der künstlichen radioaktiven Isotopen, die Arbeit des Gerichts-, Lebensmittel- und Agrikulturchemikers, all dies und vieles mehr wäre unmöglich ohne Mikrochemie.

*Anorganische Mikrochemie.* Schon im ersten Semester begegnet der Chemiestudent der Mikrochemie, wenn er die Natrium-Uranylacetatkristalle unter das Mikroskop nimmt. BEHRENS in Delft hat 1894 erstmals solche Nachweise anhand der Kristallform angewandt[1]. Bald hört der junge Chemiker auch von der Tüpfelanalyse, die F. FEIGL vor etwa 25 Jahren in Wien ausarbeitete[2]. Dies Verfahren mit seinen hochempfindlichen Nachweisen sämtlicher Elemente ist eines der schönsten Kapitel der anorganischen Mikrochemie. Auch quantitative Mikroanalyse steht dem Anorganiker zur Verfügung: Dem mikrochemisch Geschulten bietet das Buch von HECHT und DONAU[3] zuverlässige Anleitung zu wohlbegründeten Verfahren.

*Schmelzpunktsbestimmung.* Je weiter das Studium fortschreitet, desto öfter hat der Chemiker mit kleinen und kleinsten Mengen zu tun. Schon die gewöhnliche Schmelzpunktbestimmung gehört ins Reich der Mikrochemie. Daneben gibt es heute eine Methode zur Schmelzpunktsmikrobestimmung, deren Schöpfer LUDWIG KOFLER[4] ist (1891–1951, Pharmakognostisches Institut der Universität Innsbruck). Der KOFLER-Block erlaubt, die charakteristischen Eigenschaften eines Stoffes oder Stoffgemisches mit größter Genauigkeit festzulegen. So bestimmt man Schmelzpunkt, Sublimationstemperatur, Lichtbrechung der Schmelze – dies mit Hilfe einer Skala von Glaspulvern von bekanntem Brechungsexponenten –, Mischschmelzpunkt, Eutektikum, Schmelzdiagramm. Am Verhalten jedes einzelnen Kriställchens sind mannigfache Erscheinungen zu beobachten, so daß die Schmelzpunktsmikrobestimmung viel leistungsfähiger ist als die Bestimmung in der Kapillare. Besonders läßt sich der Reinheitsgrad sehr genau beurteilen; am unscharfen Schmelzbeginn, dem «Sintern», sind mikroskopisch Verunreinigungen bis hinab zu 0,25% zu erkennen. Zur Reinheitsprüfung dient auch die Bestimmung der eutektischen Temperatur des Gemischs mit geeigneten Teststoffen.

Zur raschen Feststellung des Schmelzpunkts irgendeiner Substanz, besonders aber zur Bestimmung des tatsächlichen Schmelzpunkts zersetzlicher Stoffe an Stelle des ungenauen Zersetzungspunkts, schuf KOFLER seine Heizbank[5], einen etwa 40 cm langen elektrisch geheizten Metallkörper, dessen Temperatur von 260° am einen Ende auf 50° am andern Ende stetig abfällt. Zur Ablesung der Temperatur dient eine Skala mit verschiebbarem Läufer. Zur Schmelzpunktsbestimmung bringt man etwas Substanz auf die Heizbank und kann augenblicklich die Grenze zwischen Geschmolzen und Ungeschmolzen feststellen.

*Allgemeine und präparative Mikrochemie.* Im präparativen Praktikum wird der Studierende, freiwillig oder gezwungen durch schlechte Ausbeuten, allerlei Mikrochemie kennen lernen. Hier wäre Gelegenheit zur Anwendung der genialen Verfahren, die wir F. EMICH, dem Begründer der präparativen Mikrochemie, verdanken[6]. Bestechend einfach und sicher, erlauben sie, alle chemischen Operationen im kleinsten Maßstab auszuführen. Es braucht nur ein paar ausgezogene Glasröhrchen und einfache Glasgeräte, Behelfe, die sich der Chemiker selbst herstellt, und dann noch eine sorgfältige, geschickte Hand. Man kann filtrieren, destillieren, umkristallisieren; man kann in einem Reagensglas von 30 mm Höhe und 5 mm Durchmesser einige Milligramm verschiedener Substanzen mischen, erwärmen, das Lösungsmittel durch ein Kapillarheberchen abtrennen, den Rückstand trocknen: nach 15 Minuten ist ein Präparat fertig, das mit größeren Mengen eine Tagesarbeit wäre. Besonders wertvoll sind die qualitativen Mikronachweise der Elemente in organischen Stoffen. Sie sind leicht auszuführen und zuverlässiger als die üblichen Proben, mit welchen man sich oft genug fruchtlos quält. Wie häufig kommt es vor, daß Substanzen ins Mikrolabor gebracht werden, damit durch eine Elementaranalyse auf die Gegenwart von Stickstoff, Schwefel, Halogen oder selbst Kohlenstoff geprüft werde!

Leider sind die Bücher EMICHS, sein *Lehrbuch der Mikrochemie*[6] und besonders sein *Mikrochemisches Praktikum*[6], das dem Anfänger so gute Dienste leistet, längst vergriffen. Amerika hat den Wert der allgemeinen Mikrochemie sofort erfaßt. EMICHS Werke wurden übersetzt, sind aber auch vergriffen. Vor einigen Jahren erschien in New York ein Buch von F. SCHNEIDER[7] über allgemeine Mikrochemie. Dieses enthält über die EMICHschen Verfahren hinaus viele neue Methoden, was seinen Wert für den Mikrochemiker erhöht, wenn auch die Übersichtlichkeit für den Anfänger vermindert wird. Dem PREGL-Laboratorium in Graz entstammt ein unlängst erschienenes Buch von H. LIEB und W. SCHÖNIGER[8], in welchem der Chemiker die Beschreibung von Mikrogeräten und Arbeitsweisen findet und als Anwen-

[1] H. BEHRENS und P. KLEY, *Mikrochemische Analyse*, Leipzig und Hamburg 1922.

[2] F. FEIGL, *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 3. Auflage, Leipzig 1938. *Qualitative Analysis by Spot Tests*, 3. Auflage, Amsterdam 1947. *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, New York 1949.

[3] F. HECHT und J. DONAU, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Wien 1940.

[4] L. und A. KOFLER, *Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*, Innsbruck 1948.

[5] Mikrochem. ver. mit Microchim. Acta *34*, 374–81 (1949), Mh. Chem. *81*, 619–26 (1950).

[6] F. EMICH, *Mikrochemisches Praktikum*, 2. Auflage, München 1931; *Lehrbuch der Mikrochemie*, München 1926; *Methoden der Mikrochemie*, in *Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden* I, 3, Berlin-Wien 1921.

[7] F. SCHNEIDER, *Qualitative Organic Microanalysis*, New York 1946.

[8] H. LIEB und W. SCHÖNIGER, *Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen*, Wien 1950.

dung die in den Mikromaßstab übertragene Darstellung der im chemischen Unterricht üblichen organischen Präparate. Das handliche Buch ist für jeden Studenten erschwinglich, die Übungen sollten im Lehrplan keines Hochschulinstituts fehlen: Nicht nur erlauben sie große Ersparnisse an Zeit und Material – man benutzt 1/40 der GATTERMANNschen Ausgangsmengen –, vor allem lernt der Studierende sorgfältiges Arbeiten mit kleinen Ansätzen. Neu und interessant ist die qualitative Analyse der charakteristischen Gruppen in organischen Substanzen, wofür das Buch von LIEB und SCHÖNIGER bei jeder Klasse von Verbindungen Mikroreaktionen anführt, die auf der FEIGLschen Tüpfelanalyse beruhen: Verwendet diese organische Reagenzien für die anorganische Analyse, so können umgekehrt in der organischen Analyse Gruppen, die unter Bildung von Salzen, inneren Komplexen usw. FEIGLsche Reaktionen ermöglichen, durch die gleichen Reaktionen nachgewiesen werden.

*Mikroverfahren der allgemeinen und physikalischen Chemie.* Zur Mikrochemie zählen viele allgemein bekannte Verfahren, wie Titrationen im Mikromaßstab, Mikrogasanalyse, manometrische Methoden, mikrochemische Anwendung biologischer Methoden, und besonders das dankbare Gebiet der Farbreaktionen, aus welchem zahlreiche Fächer Nutzen ziehen: medizinische Chemie, Tüpfelreaktionen, kolorimetrische Kationenanalyse, die von MOLISCH begründete botanische Mikrochemie und die Histochemie. Auch die chromatographische Adsorptionsanalyse kann als mikrochemisches Verfahren gelten, da man am besten mit kleinen Ansätzen arbeitet. Besonders jedoch ist die Papierchromatographie ein Mikroverfahren ohnegleichen, das in den wenigen Jahren seit seiner Entdeckung einen wahren Siegeszug durch die wissenschaftliche Welt ausführte. Seine Entwicklung ging so rasch vor sich, daß erst jetzt Bücher über das Arbeitsgebiet zu erscheinen beginnen: Die Monographie von F. CRAMER[9] bringt eine klare Darstellung der Grundlagen, die Beschreibung der Ausrüstungsgegenstände und im speziellen Teil Arbeitsvorschriften für die verschiedenen Stoffklassen. Wertvoll ist besonders das gute Schrifttumsverzeichnis. Ähnlich in Aufbau und Inhalt, doch ausführlicher, ist das kürzlich erschienene kleine Handbuch der Amerikaner R. J. BLOCK, R. LE STRANGE und G. ZWEIG[10]. Ein sehr bedeutendes mikrochemisches Gebiet jüngsten Datums ist die Anwendung künstlicher radioaktiver Substanzen zur Lösung biochemischer, analytischer und technischer Fragen aller Art. Auch zahlreiche Methoden der physikalischen Chemie lassen sich der Mikrochemie nutzbar machen: die schon beschriebene Mikroschmelzpunktsbestimmung, ferner Mikrobestimmungen für Siedepunkt und Molekulargewicht, für Dichte, Härte und Viskosität; die Messung der Wasserstoffionenkonzentration, die potentiometrische, konduktometrische oder amperometrische Titration, die Polarographie, die Arbeit am Kolorimeter, am Polarimeter, am Polarisationsmikroskop und besonders auch die Spektralanalyse.

*Quantitative organische Mikroanalyse.* Der schönste Erfolg der Mikrochemie ist die quantitative organische Mikroanalyse. Man schätzt sie besonders der großen Zeitersparnis und Zuverlässigkeit wegen, obschon sie an den Ausführenden hohe Anforderungen stellt. Der Schöpfer dieser Verfahren, der österreichische Forscher F. PREGL, war Mediziner und erhielt den Anstoß zu seiner Erfindung um 1909 bei einer Untersuchung der Gallensäuren, wo er aus 100 kg Galle nur 0,4 g einer reinen Substanz gewann. Nach wenigen Jahren unermüdlicher Arbeit erschien 1917 sein Lehrbuch[11] mit den fertigen Methoden. Von überall strömten Chemiker nach Graz, um die Arbeitsweise beim Meister selbst zu erlernen und sie in alle Erdteile zu tragen. Die Fachwelt hat den hohen Wert der neuen Methode sofort erkannt; dies bezeugt die Verleihung des Nobelpreises an PREGL im Jahre 1923.

An vielen Universitäten der Alten und Neuen Welt ist ein Praktikum in organisch-quantitativer Mikroanalyse Pflichtfach für Chemiestudenten. Dieser Kurs stellt nur eine Einführung vor; zur erfolgreichen Ausübung der Mikroanalyse gehört eine längere Lehrzeit in einem spezialisierten Laboratorium. Die scheuen Gefühle leiser Furcht, welche die Studenten vor dem mikroanalytischen Kurs empfinden, lassen an den Ausspruch BENEDETTI-PICHLERS (New York) denken, wonach die Mikroanalyse mit den natürlichen Eigenschaften des Menschen in Widerspruch stehen soll. Die Mikroanalyse ist jedoch noch von jedem durchschnittlich begabten Studenten erlernt worden, und das Praktikum bildet eine gute Schule für sauberes Arbeiten, für Ausdauer, Geduld und Willenskraft. Darüber hinaus lernt man Einzelheiten, die auch dem nützlich sind, der später nie mikroanalytisch arbeitet, so die vorschriftsmäßige Ausführung der Mikrowägung und die Titration mit n/100 Lösungen.

Daß die quantitative organische Mikroanalyse auf der breiten und soliden Grundlage PREGLS ein auch heute noch lebendiges Gebilde ist, beweisen wertvolle Beiträge neueren Datums, über die H. LIEB in dieser Zeitschrift berichtet hat[12], und wovon ich besonders die ZIMMERMANNsche Form der Mikro-DUMAS-Bestimmung des Stickstoffs, die Bestimmung des Schwefels nach BÜRGER-ZIMMERMANN und UNTERZAUCHERS direkte Bestimmung des Sauerstoffs hervorheben möchte. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Ausführungsform der Methylimid-Bestimmung nach FIERZ, PFANNER und OPPLIGER[13] hingewiesen.

[9] F. CRAMER, *Papierchromatographie*, Weinheim 1952.

[10] R. J. BLOCK, R. LE STRANGE und G. ZWEIG, *Paper Chromatography*, New York 1952.

[11] F. PREGL, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 6. Auflage, bearbeitet von H. ROTH, Wien 1949.

[12] H. LIEB, Chimia *6*, 34–9 (1952).

[13] H. E. FIERZ-DAVID, E. PFANNER und F. OPPLIGER, Helv. Chim. Acta *28*, 1463–72 (1945).

*Ultramikroanalyse.* Trotz aller Vervollkommnung ist die Mikroanalyse noch nicht die *quinta essentia* der analytischen Chemie, denn immer feinere Verfahren verlangt die Forschung im Zuge ihrer Entwicklung. So entstand die Ultramikroanalyse, systematisch bearbeitet an der «University of California» in Berkeley und lebhaft gefördert durch die Entwicklung der Atomchemie in Amerika. Der Biochemiker P. L. KIRK, im Zweiten Weltkrieg Mitarbeiter der «Atomic Energy Commission», hat die Ultramikroanalyse in einem vor zwei Jahren erschienenen Buch[14] dargelegt. Dieses erschließt dem Analytiker das Reich des Gamma sowohl zur Untersuchung extrem kleiner Substanzmengen als zur Spurenbestimmung. Auf eine Beschreibung der Quarzfadenwaage, verschiedener Geräte und Operationen folgt die genaue Anleitung zu volumetrischen, kolorimetrischen und gasanalytischen Ultramikrobestimmungen. Erfaßt werden eine Anzahl organischer Verbindungen, verschiedene Metalle und Nichtmetalle und die physikalischen Konstanten. An der «University of California» wird die Ultramikroanalyse von den Studenten geübt; die Verfahren sind einfach, leicht zu erlernen und rasch auszuführen. Der Biochemie und der medizinischen Chemie eröffnet die Ultramikroanalyse ungeahnte Möglichkeiten, und zur Handhabung von Radioisotopen ist sie unentbehrlich. Darüber hinaus wären die meisten der Verfahren und Apparate auch zu allgemeiner Verwendung geeignet. Es ist darum zu hoffen, daß dieser schöne Zweig der Mikroanalyse an recht vielen Orten aufgenommen und weiterentwickelt wird.

*Vorteile.* Aus den zahlreichen Verfahren und Anwendungsgebieten geht hervor, daß die Mikrochemie nicht nur unentbehrlich ist, wenn man mit wenig Substanz auszukommen hat; man schätzt sie überall in Wissenschaft und Industrie, ermöglicht sie doch große Ersparnisse an Raum, Material und Zeit. So beansprucht die Mikrochemie verhältnismäßig wenig Platz, sie schont die Kräfte des Chemikers und steigert dadurch seine Leistungsfähigkeit; ferner erlaubt sie, viel Chemikalien zu sparen, ebenso Gas, elektrischen Strom, Wasser und besonders auch Geräte. Nach einer amerikanischen Angabe lassen sich die Betriebskosten durch Anwendung von Mikroverfahren um etwa 60% verringern. Die Methoden von EMICH oder LIEB-SCHÖNIGER erlauben, Substanzen rasch und wirksam zu reinigen oder in kürzester Zeit eine Menge herzustellen, die zu Vergleichszwecken ausreicht. Die Vorzüge der KOFLER-Verfahren und der Mikronachweise der Elemente wurden schon erörtert, und bei der quantitativen Analyse bringt die Verkleinerung der Einwaage auf den zehnten Teil eine Verkürzung der Arbeitsdauer um die Hälfte oder mehr.

Ein weiterer Vorteil der Mikrochemie ist ihre Einfachheit. Nach GOTTFRIED KELLERS Wort: «Alles Große und Edle ist einfacher Art», ist auch hier das Einfachste immer das Beste. EMICHS Verfahren erinnern häufig an das Ei des Kolumbus; das Geniale daran ist, an etwas so Selbstverständliches gedacht zu haben. Vorbildlich einfach sind auch die Methoden PREGLS, und nicht zuletzt deshalb sind sie heute noch so beliebt. Leider tritt ein Zug nach komplizierten Apparaturen und automatischen Verfahren immer mehr hervor; die Mikrochemie gerät unter die Diktatur des Roboters. Sind hochentwickelte Geräte bei den physikalisch-chemischen Anwendungsgebieten auch unerläßlich, so ist doch in der Mikroelementaranalyse eine Überdimensionierung nachteilig, besonders für den Durchschnittsbetrieb: sie erhöht die Kosten unverhältnismäßig, vermindert die Übersichtlichkeit und führt dazu, daß jegliche Mikroanalyse in die Hand von Spezialisten und Laboranten abgedrängt wird.

*Zeitschriften.* Als weitverzweigtes und allgemein bedeutsames Gebiet wuchs die Mikrochemie bald zu einer selbständigen Wissenschaft heran. Sie hat ihre eigene Zeitschrift, «Mikrochemie vereinigt mit Microchimica Acta», die seit 1923 erscheint. Die «Mikrochemie» ist leider viel zu wenig bekannt, was zum Teil mit der Ansicht zusammenhängt, Mikrochemie bedeute nur Mikroanalyse, und eine Zeitschrift für dieses Spezialgebiet sei eine unnötige Ausgabe. Unsere Zeitschrift bringt jedoch Arbeiten aus allen Gebieten der Mikrochemie und sollte in keinem chemischen Institut fehlen: ihre 39 bisherigen Bände enthalten eine Unsumme wertvollsten Wissens und Könnens, das leider den wenigsten Chemikern zugänglich ist. Aufsätze mikrochemischen Inhalts trifft man noch in zahlreichen wissenschaftlichen Zeitschriften, Veröffentlichungen über Mikroanalyse regelmäßig in der amerikanischen Zeitschrift «Analytical Chemistry» (früher «Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition»), häufig in den andern analytischen Zeitschriften.

*Mikrochemische Gesellschaften.* Mancherorts haben sich die Mikrochemiker zu Fachgruppen vereinigt; so gibt es die «Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie» und die «Microchemical Section of the American Chemical Society»; kürzlich wurde eine Fachgruppe «Analyse und Mikrochemie» der «Gesellschaft Deutscher Chemiker» gegründet; der «Microchemical Club» in Großbritannien, der wie viele wissenschaftliche Gesellschaften im Zweiten Weltkrieg seine Tätigkeit einstellte, hat diese jetzt als «Microchemistry Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists» wieder aufgenommen. Im Juli 1950 trafen sich Mikrochemiker aus aller Welt in Graz, der Geburtsstätte der Mikrochemie, zu einem internationalen Kongreß, dem ein voller Erfolg beschieden war und dem nun in regelmäßigen Zeitabständen weitere Kongresse in andern Städten der Alten oder Neuen Welt folgen sollen. Die rund 130 Vorträge aus allen Fachgebieten bringen einen Überblick über den letzten Stand der Mikrochemie in Theorie und Praxis und sind als Band 36/37 der Zeitschrift «Mikrochemie vereinigt mit Microchimica Acta» erschienen.

[14] P. L. KIRK, *Quantitative Ultramicroanalysis*, New York 1950.

*Mikrochemie in der Schweiz.* Bei uns kennt man von der Mikrochemie einerseits die verbreitetsten Anwendungsgebiete, wie Kolorimetrie, Chromatographie, Spektrographie, besonders aber die quantitative organische Mikroanalyse. Mehrere Hochschulen und alle größeren Industriebetriebe haben eigene mikroanalytische Laboratorien. Dagegen sind bedauerlicherweise die allgemeinen präparativen und qualitativ-analytischen Mikroverfahren der österreichischen Schule kaum bekannt. Es wird zwar in Wissenschaft und Praxis sehr viel mit kleinen und kleinsten Mengen gearbeitet, und vielerorts kommt es vor, daß die Mikrochemie neu entdeckt werden muß wie seinerzeit die in Vergessenheit geratenen MENDELschen Regeln. Meist sucht man sich durch Verkleinern der gewohnten Methoden so gut wie möglich zu behelfen. Darum wäre es höchste Zeit, daß die allgemeine Mikrochemie in den Lehrplan unserer Hochschulen aufgenommen würde. Man fordert ja auch schon überall die Einführung mikrochemischer Methoden in die Pharmakopöen. Das Arbeiten mit ausgezogenem Röhrchen, Spitzröhrchen, Kapillarheber und Filterstäbchen sowie die Mikronachweise der Elemente sollten unbedingt zum grundlegenden Rüstzeug jedes Chemikers, Pharmazeuten und Biologen gehören, so gut wie Wägen, Titrieren und der Nachweis von Chlor- und Sulfationen. Die allgemeine Mikrochemie wurde vernachlässigt, weil die Schwierigkeiten des Mikromaßstabs gewisse Arbeitsgebiete auf spezialisierte Laboratorien beschränken; so entstand ein allgemeines Vorurteil, und heute betrachtet man sämtliche Mikroverfahren als Sache des Spezialisten. Die qualitative Mikroanalyse und die präparative Mikrochemie bieten jedoch keinerlei Schwierigkeiten; im Gegenteil sind sie so reizvoll, daß jeder alsbald davon entzückt ist und sich mit Erfolg zu eigenen Erfindungen verleiten läßt.

*Mikrochemie in aller Welt.* Ähnlich wie bei uns liegen die mikrochemischen Verhältnisse auch in andern Ländern. Man hört von großen mikroanalytischen Laboratorien in aller Welt[15]. Am bekanntesten ist das PREGL-Laboratorium am Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Graz. Dann gibt es ein mikroanalytisches Laboratorium am MAX-PLANCK-Institut für Medizinische Forschung in Heidelberg, in Paris ein «Laboratoire de Microanalyse organique du Centre National de Recherche Scientifique», in Novara am «Centro Nazionale delle Ricerche» eine «Sezione per la Microanalisi», und die «Common Wealth Scientific and Industrial Research Organisation» Australiens unterhält in Melbourne ein «Organic Microanalytical Laboratory» verbunden mit Dozentur für Mikroanalyse. Die drei letzten Institute arbeiten ausschließlich in quantitativ organischer Richtung und sollen den Analysenbedarf der betreffenden Länder decken. Die Pflege der allgemeinen Mikrochemie dagegen ist recht selten. Man findet sie in Österreich, zumal in Graz im PREGL-Laboratorium (H. LIEB und W. SCHÖNIGER) und an der Technischen Hochschule (G. GORBACH), ferner in Amerika, z. B. an der «New York University» (J. B. NIEDERL) und am «Queens College» in New York (F. SCHNEIDER); auch in Großbritannien wird allgemeine Mikrochemie getrieben (C. L. WILSON, Belfast), ebenso in Belgien: in Brüssel besteht seit 1939 das von A. LACOURT geleitete «Centre de Microchimie»[16], welches die Mikrochemie und ihre Methode, den Unterricht und wissenschaftliche Forschung auf mikrochemischem Gebiet fördern soll und Studenten sowie berufstätigen Chemikern offensteht. Seine Aufgaben umfassen allgemeine qualitative Mikrochemie, präparative Mikrochemie, Mikroelementaranalyse und Mikroanalyse der funktionellen Gruppen, Mikrobestimmung der physikalischen Konstanten organischer Stoffe. Ein Vortrag[17] am Ersten Mikrochemischen Kongreß in Graz berichtete über die erfolgreiche Tätigkeit des Instituts während der zwölf Jahre seines Bestehens.

Die ausdrückliche Anerkennung der allgemeinen qualitativen und der präparativen Mikrochemie als eine Aufgabe des Brüsseler Instituts ist um so erfreulicher, als meines Wissens außer in Graz und Brüssel an keiner abendländischen Hochschule ein mikrochemisches Institut oder auch nur eine mikrochemische Abteilung verwirklicht wurde. Dieser Mangel beruht nicht zuletzt auf der veralteten Einstellung, in der Mikrochemie keine Wissenschaft, sondern nur ein Mittel zum Zweck zu sehen, und dies nicht zuletzt darum, weil man meist unter Mikrochemie nur organische Mikroanalyse versteht. Eigentlich ein merkwürdiger Irrtum, denn niemand würde daran denken, Chemie und Analyse zu verwechseln! Hoffen wir, daß die allgemeine Mikrochemie in der zweiten Hälfte unseres Jahrhunderts überall zu neuem Leben erwachen und zu ihrem verdienten Ansehen gelangen werde. Ihre Entfaltung würde der gesamten Naturwissenschaft zum größten Nutzen gereichen.

[15] Diese Aufzählung mikrochemischer Institute will nur Beispiele bringen und macht bei weitem keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

[16] Mikrochem. *27*, 243 (1939).

[17] A. LACOURT, Mikrochem. ver. mit Microchim. Acta *36/37*, 69–74 (1951).

## Chronique Chronik Cronaca

*A la mémoire du Professeur* KURT-H. MEYER

Le Professeur K.-H. MEYER fut non seulement un savant, mais encore un pionnier, un pionnier de la chimie moderne. Les quelques 250 publications scientifiques qu'en 45 ans il a publiées, étonnent non seulement par leur nombre, mais surtout par la variété des sujets qu'il y traite.

Alors que la plupart des savants s'en tiennent à un thème initial qu'ils étudient jusqu'en ses moindres détails, les travaux de recherche qu'il a accompli nous conduisent à travers la plupart des domaines de la chimie moderne.

Ce n'est pas par goût de la dispersion ou de la variété qu'il a abordé des sujets aussi divers que les colorants, le caoutchouc, la narcose, les polysaccharides et les enzymes.

Il y a eu dans sa pensée et dans son travail une progression continue, et cet exposé essayera de montrer le fil conducteur de cette évolution, et de dégager les raisons qui lui permirent d'aborder, avec succès toujours, des problèmes aussi vastes et nombreux.

Laissant à d'autres l'exploration en profondeur, il préférait, de par son caractère et grâce à ses dons, aller de l'avant. Avec enthousiasme, avec une puissance de travail peu commune, avec un sens aigu de la réalisation pratique, guidé par une perspicacité qui tenait presque de la divination, il abordait des problèmes qui, par leur nouveauté et par leur complexité, auraient découragé ou désorienté d'autres chercheurs.

Le milieu scientifique dans lequel il fut élevé, la qualité de ses maîtres, les voyages d'étude qu'il a eu l'occasion d'accomplir, ne suffisent pas à expliquer ses réussites scientifiques. Son esprit de pionnier l'attirait vers des domaines inédits. Les innombrables «pourquoi» que constamment il se posait, l'amenaient à définir des problèmes nouveaux dont l'existence même avait jusqu'ici échappé à d'autres chercheurs. Cette passion du domaine encore inexploré le conduisait souvent aux confins de la chimie et, brisant les limites arbitraires des sciences, il évolua continuellement aux frontières communes de la chimie, de la physique et de la biologie.

Sa thèse et ses premiers travaux effectués dans le laboratoire de HANTZSCH à Leipzig, en 1907, ont trait à l'halochromie, c'est-à-dire à l'apparition de couleur lorsque certaines substances sont transformées en sels ionisés, de forme quinonique.

Cette étude des quinones et de leurs produits de réduction l'amena à étudier les produits d'addition des phénols avec les quinones, jetant ainsi les bases de l'étude de la liaison hydrogène, dont l'importance ne fut reconnue que plusieurs années plus tard.

Généralisant l'étude des quinones et des phénols, il étudia pendant plusieurs années les cétones et les énols, publiant alors ses célèbres travaux, devenus classiques, sur la tautomérie céto-énolique.

Parcourant en tous sens ce domaine extrêmement fécond, il énonça des théories que confirmèrent trente ans plus tard les conceptions modernes sur l'interprétation électronique de la chimie organique. Les nouvelles considérations théoriques qu'il émettait, l'amenèrent à tenter avec succès une expérience considérée comme impossible au vu des théories classiques d'alors: la copulation d'un sel de diazonium avec un éther phénolique.

Cette expérience étonna tellement les milieux industriels, que la «Badische Anilin- und Sodafabrik» considéra qu'il s'agissait d'une erreur et fit vérifier ces résultats dans ses propres laboratoires. Cette maison, qui devait plus tard donner l'«I. G. Farbenindustrie», fut amenée plus tard à engager ce chimiste qui révolutionnait des conceptions considérées jusqu'à ce moment comme classiques.

C'est de cette époque que date la mise au point de plusieurs procédés qui furent appliqués à l'échelle industrielle, entre autres:

La préparation de la formamide par combinaison directe de l'oxyde de carbone et de l'ammoniac.

La préparation du phénol à partir du chlorobenzène, en collaboration avec BERGIUS. Ce procédé est actuellement employé aux Etats-Unis sur une grande échelle et seules des difficultés d'appareillage (résistance des matériaux) en avait retardé la généralisation.

Ayant passé des colorants du triphénylméthane (halochromie) à la tautomérie céto-énolique, le Professeur MEYER (il venait d'être nommé Professeur extraordinaire à Munich en 1917), retournait donc aux colorants azoiques à la suite de son essai de copulation sur les éthers phénoliques.

Appelé à la «Badische Anilin- und Sodafabrik» à s'occuper de problèmes concernant les colorants, qui étaient alors les principaux produits de l'industrie chimique organique, il étudia avec son goût des problèmes généraux la teinture des fibres naturelles: soie, laine, coton.

Rapidement, il put montrer que la teinture de la soie et de la laine n'est rien d'autre qu'une réaction de salification, par les groupes acides ou basiques de la laine, des fonctions basiques ou acides de certains colorants.

Mais pour la cellulose, le problème était plus difficile à résoudre, car il fallait expliquer comment les particules de colorant pénètrent à l'intérieur des fibres où elles sont retenues physiquement.

Il fut ainsi amené à étudier aux Rayons X avec H. MARK, la structure de la cellulose, puis celle de la chitine, de la fibroine de soie, et principalement, du caoutchouc. Il entrait ainsi, de nouveau par l'intermédiaire des colorants, dans le domaine encore presqu'inexploré des hauts polymères.

Ses études sur la structure du caoutchouc lui firent énoncer une théorie de l'élasticité. Il publia de très nombreux travaux dans ce domaine depuis 1930, et, avec M. VAN DER WYK, poursuivait encore des études sur ce sujet.

Les conceptions, qu'aux alentours de 1930, il énonça sur la structure des hauts polymères et sur les causes physiques de leur élasticité et de leur résistance, servirent de point de départ à l'étude des fibres artificielles.

L'on peut donc affirmer sans exagération que ce sont ses travaux de pionnier sur la structure des hauts polymères, et les théories qu'il a émises sur l'origine de leurs propriétés qui ont aiguillé les recherches sur de nouveaux hauts polymères synthétiques, permettant ainsi le développement de la chimie moderne toujours plus importante des caoutchoucs, des plastiques et des fibres artificielles.

Ses travaux sur la structure de la cellulose amenèrent le Professeur MEYER à l'étude d'un autre polysaccharide également composé de restes de glucose mais possédant des propriétés très différentes: l'amidon.

La chimie de l'amidon était, peu avant 1940, dans un état de confusion extrême. Dans les centaines de travaux publiés dans ce domaine les théories les plus confuses et les plus extravagantes avaient été avancées.

Le Professeur MEYER reprit le problème à sa base, et put montrer d'abord que l'amidon était composé de deux constituants, l'amylose, non ramifiée, analogue à la cellulose, et l'amylopectine, ramifiée.

L'existence de ce mélange d'amylose et d'amylopectine dans tout amidon naturel éclairait ainsi les contradictions inexplicables rencontrées jusqu'à cette époque.

Alors que la détermination de la structure du composé non ramifié était relativement simple, la détermination de la structure du composant ramifié, l'amylopectine, était plus compli-

quée et les méthodes chimiques ne permettaient pas de trancher entre la structure en buissons proposée par MEYER et la structure en dents de peigne proposée par HAWORTH.

Pour résoudre ce problème, le Professeur MEYER décida d'attaquer l'amidon par des enzymes. Afin de pouvoir tirer des conclusions nettes des attaques enzymatiques de l'amidon, il devint bientôt nécessaire de purifier ces enzymes, d'où les très nombreux travaux publiés ces dernières années avec MM. BERNFELD et FISCHER sur la cristallisation de toute une série d'enzymes amylolytiques et sur leur action dans la dégradation de l'amidon.

La collection d'enzymes cristallisés dans les laboratoires du Professeur MEYER pour pouvoir étudier la dégradation ou la synthèse de l'amidon, est unique en son genre. C'est la première fois qu'une série d'enzymes d'action analogue, d'origine humaine, animale, bactérienne et végétale, fut comparée quant à leur action et à leurs propriétés. Les conclusions tirées de cette comparaison jettent les bases d'une méthode nouvelle pour la comparaison des différentes espèces vivantes.

Quelques jours avant sa mort, le Professeur MEYER avait terminé un article général sur l'amidon, montrant que ce problème, insoluble lorsqu'il était attaqué dans le cadre restreint de chaque science particulière, pouvait être clairement résolu si on l'abordait à la fois au moyen des sciences physique, chimique, biologique et botanique.

Peu d'esprits sont capables de dominer simultanément des domaines aussi vastes.

Ces travaux sur les polysaccharides, constituants de l'amidon et sur la cellulose l'amenèrent à étudier d'autres polysaccharides, notamment des polysaccharides de soutien tels que la chitine des carapaces de mollusques, l'acide chondroïtine sulfurique des cartilages et l'acide hyaluronique de nombreux tissus conjonctifs. Comme certains de ces corps ont une parenté avec l'héparine, anticoagulant naturel du sang, il commença des études sur cette substance ainsi que sur d'autres anticoagulants de synthèse.

Les enzymes étant des protéines, il fut tout naturellement amené à étudier d'autres substances protéiques à action biologique et commença ainsi ces dernières années à s'intéresser aux hormones hypophysaires.

Parmi les nombreux autres problèmes se rattachant aux grandes lignes de recherches que nous venons de mentionner, nous ne citerons que l'étude de la narcose et celle des membranes cellulaires, qu'il poursuivit dans ses moments de loisirs pendant toute sa carrière.

Grâce à ses découvertes et théories sur la contraction musculaire, la narcose, l'influx nerveux, la perméabilité des membranes, il a jeté une lumière nouvelle sur quelques-uns des plus importants problèmes physiologiques.

Ainsi, nos conceptions modernes sur les colorants, le caoutchouc, les plastiques, les polysaccharides de soutien ou de réserve, les enzymes, la narcose, les membranes cellulaires, toutes ces conceptions sont étayées à leur base par des découvertes ou des théories de K.-H. MEYER.

Beaucoup de savants étrangers, sachant qu'il existe plusieurs MEYER ou même de K.-H. MEYER dans le monde scientifique, avaient peine à croire que c'était le même MEYER qui, au cours d'un même séjours aux Etats-Unis, présidait un symposium sur l'amidon, était consulté par les spécialistes du caoutchouc, prenait part à une discussion sur les anticoagulants, discutait avec des médecins sur la narcose et sur l'influx nerveux, et pouvait montrer les photographies d'une série d'enzymes cristallisés dans ses laboratoires.

Une réussite aussi complète dans des domaines aussi divers n'est pas le seul fait d'une grande intelligence, d'une excellente mémoire, d'un travail acharné ou d'une chance scientifique peu commune.

Ces réussites sont dues pour une bonne part à son esprit sans cesse en éveil, à son enthousiasme qui le persuadait que derrière les problèmes les plus complexes se cachait une réponse simple, à son sens du principal et à son goût de la réalisation. Je m'explique: Il savait dans un problème complexe rejeter tous les détails accessoires, renonçant ainsi, à regret souvent, aux tentations scientifiques qu'offraient les problèmes connexes.

De son excellente mémoire, il rejetait le fait inutile, ne retenant que l'essence des données importantes. La rapidité avec laquelle il effectuait ce tri était un sujet d'étonnement pour ses collaborateurs. Ayant ainsi libéré son esprit des détails inutiles, il pouvait dégager une réponse claire ou énoncer l'expérience qui guiderait son raisonnement plus loin. Chez lui, toute idée, j'entends toute idée de base, avait pour conséquence un acte, un acte immédiat.

Par cette action immédiate, il arrivait à garder ainsi son esprit libre pour le problème suivant.

De plus, sachant insuffler son enthousiasme à ses collaborateurs, faisant travailler ceux-ci au meilleur de leurs capacités propres, il recherchait la discussion constructive, favorisait l'initiative, et surtout, il gardait malgré son travail écrasant une humeur toujours égale. Il était le type même du chef du travail scientifique en équipe.

Les collaborateurs très nombreux qu'il eut en 45 ans d'activité scientifique restèrent toujours en contact avec lui. Il n'était, dans le monde entier, de grandes villes ou d'universités où il ne rencontra à sa descente d'avion ou de train un de ses anciens collaborateurs.

Grâce à son renom, à l'étendue de son activité et au nombre de savants avec lesquels il était lié d'amitié, il recevait chaque jour de toutes les parties du monde une correspondance considérable. A l'étranger, il suffisait que ses collaborateurs prononcent son nom, pour que les portes s'ouvrent devant eux.

Genève a perdu en la personne du Professeur K.-H. MEYER un savant de renommée mondiale, d'une fécondité scientifique peu commune.

La science a perdu un pionnier dont les découvertes et les vues ont influencé et influenceront encore la vie scientifique moderne dans de nombreux domaines.

Et, devant la fin si inattendue d'une vie aussi pleine de réussites scientifiques, nous ne pouvons qu'exprimer nos sentiments de tristesse et d'admiration. R. A. BOISSONNAS

*Der Nobelpreis für Chemie 1952* wurde den beiden britischen Chemikern ARCHER JOHN PORTER MARTIN von London und RICHARD LAURENCE MILLINGTON SYNGE von Bucksburn (Aberdenshire) für ihre Arbeiten auf dem Gebiete der Farben zugesprochen.

Le Prof. Dr. L. CHARDONNENS, Recteur de l'Université de Fribourg, a été nommé Docteur *honoris causa* de l'Université Laval, Canada.

*«Agriculture and Food Chemistry»*, eine neue Zeitschrift, wird ab April 1953 von der American Chemical Society, 1155, 16th St. N.W., Washington 6, D.C., alle zwei Wochen herausgegeben werden.

*Die Fachmesse und Leistungsschau der deutschen Industrie «Kunststoffe 1952»* in Düsseldorf, 11.–19. Oktober 1952, hat gezeigt, daß die große Palette der deutschen Kunststoffe in den letzten Jahren durch eine Reihe neuer Kunststoffgruppen und die Ausarbeitung neuer Typen ergänzt worden ist. Zu ihnen gehören die Silikone, Polyesterharze, die fluorhaltigen Kunststoffe und die Schaumkunststoffe. Gerade auf dem letztgenannten Gebiet hat die deutsche Kunststoffindustrie in den letzten Jahren stark gearbeitet. Auch bei den sogenannten «klassischen Kunststoffen» und den länger bekannten Produkten sind wesentliche Verbesserungen erzielt worden, die sich in einer Erleichterung der Verarbeitung und Verbesserung der Qualität der Kunststofferzeugnisse auswirken. – Die Verarbeitungstechnik hat erhebliche Fortschritte gemacht. Das gilt für technische Erzeugnisse und in gleichem, wenn nicht noch stärkerem Maße für die Kunststofferzeugnisse, die für Gebrauchsartikel und ähnliches bestimmt sind. So hat, um

nur ein Beispiel herauszugreifen, die Gestaltung und Ausrüstung der Folien, nachdem die Frage der Materialbeschaffenheit befriedigend gelöst wurde, einen Stand erreicht, der noch vor einem halben Jahr für unmöglich gehalten wurde. Durch teilweise sehr komplizierte Gravierung, durch Mehrfarbendruck usw. wurden Effekte erzielt, die in ihrer Schönheit und Lebendigkeit bestechend sind. Folien aller Art und Kunstleder fanden daher auch bei den Ausländern starkes Interesse. Zahlreiche neue, praktische und kunststoffgerecht geformte Gebrauchsartikel und Geräte wurden angeboten. Für die verschiedenen Industrien sind Maschinen, Apparate und Apparateteile entwickelt worden, die zu einer Verbesserung und Rationalisierung der Produktion führen. Im Apparatebau werden die Kunststoffe nicht nur als Auskleidungsmaterial verwendet, sondern auch gleichzeitig als Konstruktionsmaterial.

## Communications Mitteilungen Comunicazioni

### Neue Mitglieder

Bernhard K., Prof. Dr., Vesalgasse 1, Basel
Gillard Paul, dipl. Ing.-Chem., 17, Ch. Beau-Site, Lausanne
Lyssy Teddy, dipl. Ing.-Chem., Elsastraße 20, Zürich 4
Schramek Henri, Dr., Eichenstraße 51, Basel
Walter Emil H., dipl. Ing.-Chem., Bionstraße 15, Zürich 6

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

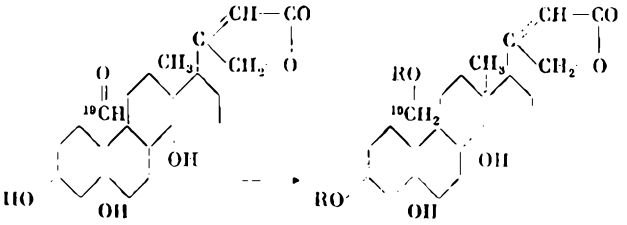
## Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

### Eidgenössische Technische Hochschule

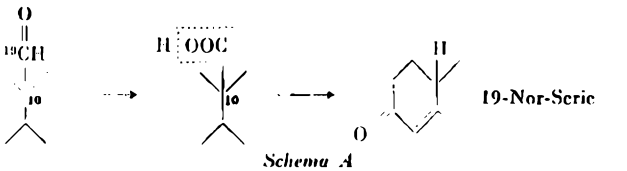
ROBERT-GNEHM-Vortrag vom 7. Juli 1952

M. EHRENSTEIN (Philadelphia, USA), *Versuche zur Umwandlung des Strophanthidins in Analoge der Steroidhormone**

Eines der am leichtesten zugänglichen therapeutisch wichtigen Herzgifte ist das k-Strophanthin, welches sich durch Hydrolyse in ausgezeichneter Ausbeute in das entsprechende Aglykon, das Strophanthidin (I), umwandeln läßt. Dieses kann nahezu quantitativ selektiv zu dem entsprechenden primären Alkohol, dem Strophanthidol (II), reduziert werden (vorzugsweise mit Al-Amalgam). Infolge der Tatsache, daß in I und II das anguläre Kohlenstoffatom 19 Sauerstoff trägt, sollte es eliminierbar sein, und zwar auf dem Wege der Oxydation zur Säure, gefolgt von einer Decarboxylierung. Auf diese Weise gelangt man in die homologe 19-Nor-Serie (Schema A). Andererseits sollte es auch möglich sein, 19-Oxo- sowie 19-Oxy-Analoge von Steroidhormonen darzustellen. Ein am Kohlenstoffatom 19 haftendes Sauerstoffatom befindet sich sehr nahe der Lage eines

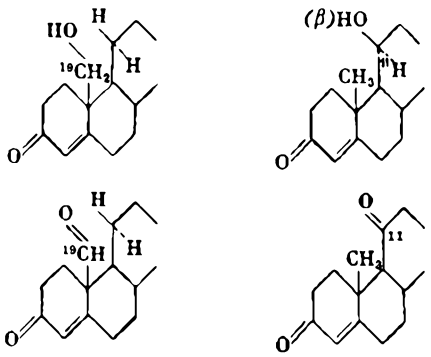


I Strophanthidin II R = H Strophanthidol
II a R = Ac Strophanthidoldiacetat



*Schema A*

β-Substituenten am Kohlenstoffatom 11. Als ein Teil des Arbeitsprogramms ist insbesondere die Darstellung solcher Strukturisomeren der Nebennierenrindenhormone beabsichtigt, in denen sich eines der funktionellen Sauerstoffatome in der 19-anstatt in der 11-Stellung befindet (Schema B). Es wird von Interesse sein zu prüfen, ob derartige Verbindungen den in der 11-Stellung Sauerstoff tragenden physiologisch ähneln.



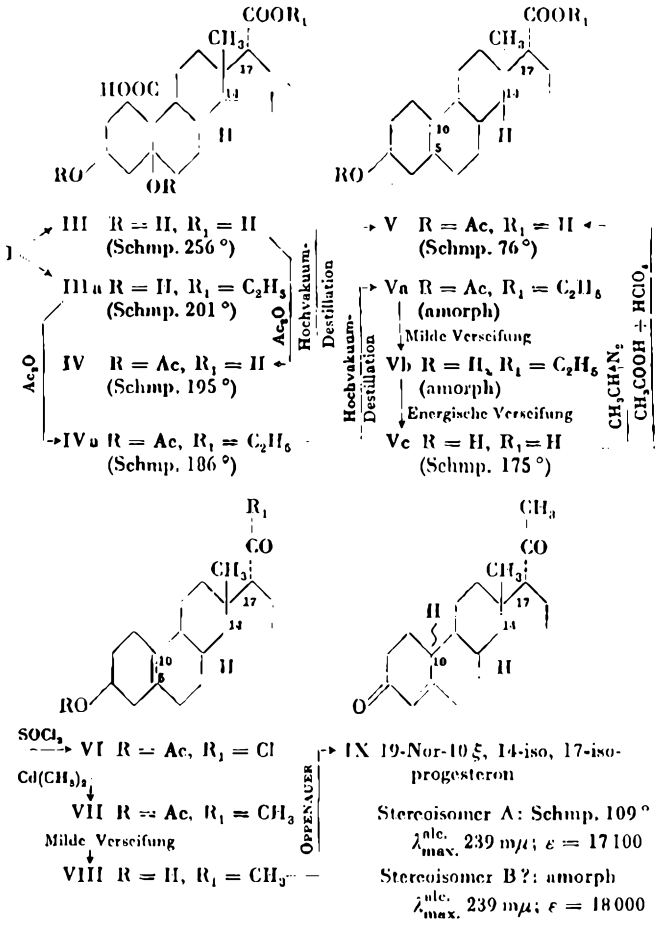
*Schema B*

1944 wurde die Umwandlung des Strophanthidins in ein 19-Norprogesteron, sowie ein 19-Nor-11-desoxycorticosteron beschrieben[1]. Die Endprodukte sowie eine Reihe von Zwischensubstanzen waren amorph. Die gestagene Wirkung des 19-Norprogesterons war derjenigen des Progesterons mindestens gleich[2]. Im Hinblick auf die kürzlich erfolgte Überführung des Pregnenolons in ein hochaktives kristallines 19-Norprogesteron, welches normale Konfigurationen besitzt[3], sowie auch aus anderen Gründen erschien die Nacharbeitung der Darstellung des 19-Norprogesterons aus Strophanthidin wünschenswert. Die Überführung von I in die kristalline Dicarbonsäure III war bereits 1944 beschrieben. Die sich aus der letzteren ergebenden nachfolgenden Produkte waren damals amorph geblieben. Kurzes Kochen von III mit Essigsäureanhydrid ergab eine Verbindung, die nunmehr kristallisierte und als das Diacetat IV erkannt wurde[4]. Anschließende Hochvakuumdestillation lieferte die ungesättigte Monocarbonsäure V, welche ebenfalls kristallisierte. Für die Lage der Doppelbindung wird die 5,10-Stellung als wahrscheinlich angenommen. V konnte auch, und

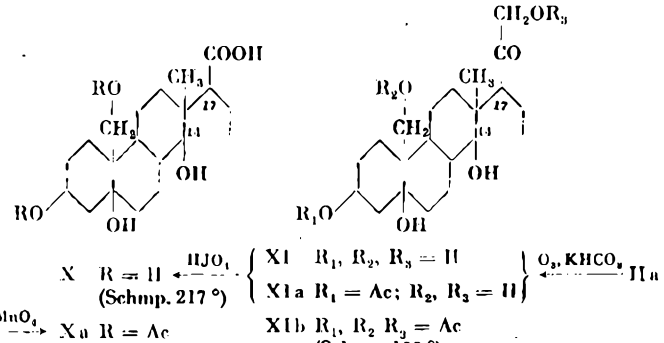
* Dieser Vortrag wurde auch an den nachstehenden Stellen gehalten. In englischer Sprache: Birkbeck College, University of London, 9. Juni 1952; Royal Technical College, Glasgow, 16. Juni 1952. In deutscher Sprache: Ortsverbände der Gesellschaft Deutscher Chemiker: Hamburg, 18. Juni 1952; Frankfurt am Main, 26. Juni 1952; Darmstadt, 27. Juni 1952. Ferner: Universität Göttingen, 23. Juni 1952; Philosophische Fakultät der Universität Marburg und Marburger Chemische Gesellschaft, 25. Juni 1952; MAX-PLANCK-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, 30. Juni 1952; MAX-PLANCK-Institut für Biochemie, Tübingen, 9. Juli 1952; Universität Bonn, 29. Juli 1952; Universität Basel, 3. Juli 1952.

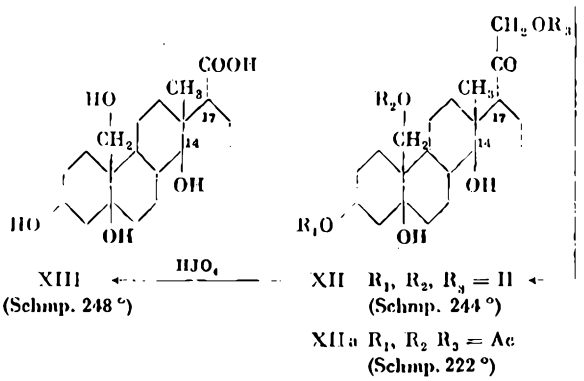
[1] M. EHRENSTEIN, J. Org. Chem. *9*, 435 (1944).
[2] W. M. ALLEN und M. EHRENSTEIN, Science *100*, 251 (1944).
[3] L. MIRAMONTES, C. ROSENKRANZ und C. DJERASSI, J. Amer. Chem. Soc. *73*, 3540 (1951); W. W. TULLNER und R. HERTZ, J. Clin. Endocrinology & Metabolism *12*, 916 (1952).
[4] G. W. BARBER und M. EHRENSTEIN, J. Org. Chem. *16*, 1622 (1951).

zwar in besserer Gesamtausbeute, aus IIIa über die Verbindungen IVa, Va, Vb und Vc erhalten werden. V ist über die Verbindungen VI, VII und VIII, die bisher nicht kristallisierten, in ein kristallisiertes 19-Norprogesteron (IX) umgewandelt worden, welches auf seine gestagene Wirkung geprüft werden wird. Das kristalline IX wurde chromatographisch von einer bislang amorphen Begleitsubstanz abgetrennt, welche ebenfalls ein $\alpha,\beta$-ungesättigtes Keton ($\lambda_{max.}^{alc.}$ 239 mμ; ε ungefähr 18000; C-10 Epimeres von IX?) darstellt[5]. IX besitzt wahrscheinlich die Isokonfigurationen an den Kohlenstoffatomen 14 und 17, während die Konfiguration des Wasserstoffatoms am Kohlenstoffatom 10 ungewiß ist. Auf jeden Fall ist erwiesen, daß die Anwesenheit der angulären Methylgruppe zwischen den Ringen A und B für die gestagene Wirkung nicht erforderlich ist. Gleichzeitig scheint es, daß bei Bestehen einer Kombination anomaler Konfigurationen (wie bei IX) ebenfalls keine Einbuße an gestagener Wirkung zu verzeichnen ist, jedoch bedarf dieses noch einer genauen Prüfung.

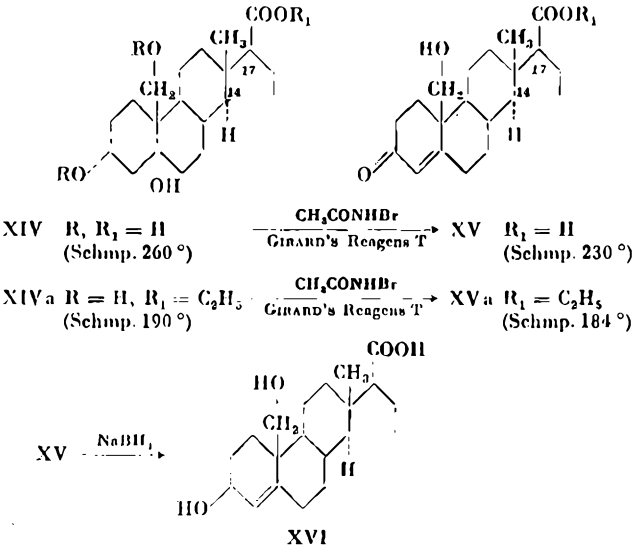



Das Diacetat des Strophanthidols (IIa) wurde mit $KMnO_4$ zur amorphen Ätiosäure Xa abgebaut, welche das kristalline Verseifungsprodukt X lieferte[6]. Der neuerdings durchgeführte Ozonabbau von IIa ergab nach anschließender Verseifung mit $KHCO_3$ hauptsächlich ein aus dem Ketol XI und seinem 3-Monoacetat (XIa) bestehendes amorphes Gemisch, welches sich einerseits zu dem kristallinen Triacetat XIb acetylieren und andererseits mittels Perjodsäure zu der Ätiosäure X abbauen ließ. Es ist bemerkenswert, daß die obige Verseifung mit $KHCO_3$ auch zu einem gewissen Grade das leicht kristallisierende 17-Isoketol XII lieferte, welches einerseits zu dem kristallinen Triacetat XIIa acetyliert und andererseits mittels Perjodsäure zur 17-Isoätiosäure XIII oxydiert wurde[7]. Die Ätiosäuren X und XIII sowie die Ketole XI und XII stellen Zwischenprodukte für die Synthese von 19-Oxy-Analogen von Steroidhormonen dar.




Die normale Ätiosäure X wurde durch selektive Dehydratisierung ($\Delta^{14}$-Verbindung) und nachfolgende Hydrierung in die Säure XIV (normale Konfigurationen an C-14 und C-17) übergeführt. Diese wurde durch selektive Oxydation in der 3-Stellung mittels N-Bromacetamid und nachfolgende Dehydratisierung der entstandenen 3-Ketoverbindung mittels GIRARD's Reagens T in die Verbindung XV umgewandelt, welche ihrerseits mit $NaBH_4$ glatt zu der ungesättigten 3$\beta$-Oxysäure XVI reduziert werden konnte[8]. Die Darstellung von XV und XVI ist besonders gut ausgearbeitet. Diese Verbindungen sind daher gegenwärtig die wichtigsten Zwischenprodukte für weitere synthetische Arbeiten.




[5] Unveröffentlichte Versuche von C. W. BARBER.

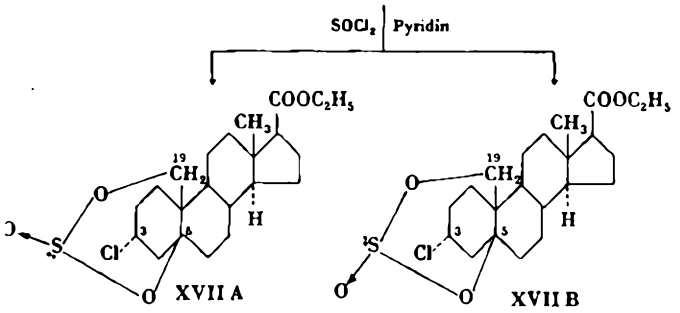
[6] M. EHRENSTEIN und A. R. JOHNSON, J. Org. Chem. *11*, 823 (1946).

[7] Versuche von C. P. BALANT; im Druck, J. Org. Chem.

[8] P. Th. HERZIG und M. EHRENSTEIN, J. Org. Chem. *17*, 713 (1952).

Im Laufe des Vortrages wurde eine Reihe weiterer Umwandlungsprodukte des Strophanthidins und des Strophanthidols diskutiert. Besonders bemerkenswert war ein Fall von asymmetrischem Schwefel. Behandlung des Äthylesters XIVa mit Thionylchlorid in Pyridinlösung ergab die beiden Chlorsulfite XVIIA und XVIIB, welche sich wahrscheinlich nur hinsichtlich der sterischen Anordnung am Schwefelatom voneinander unterscheiden[9].

XIV a




Autoreferat

[9] P. Th. Herzig und M. Ehrenstein, J. Org. Chem. *17*, 724 (1952).

## Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten

Vortragszyklus vom 30. August und 6. September 1952 in Zürich

M. Kehren (München-Gladbach), *Die Reinigung von farbstoffhaltigen Abwässern*

Die Reinigung von Abwässern aus der Textilveredlungsindustrie bietet besondere Schwierigkeiten, weil die in ihnen gelösten Farbstoffe durch die normalen Klärmethoden nicht entfernt werden können. Aus diesem Grunde müssen für diesen Zweck Spezialverfahren herangezogen werden, als welche sich eine chemische Behandlung mit Eisen, die sogenannte *Eisenung*, mit einer biologischen Nachbehandlung besonders in Deutschland bereits praktisch bewährt hat.

Die Eisenung ist ein Flockungsvorgang, der in der Weise abläuft, daß man Eisenoxydhydrat im Abwasser selbst erzeugt; die Adsorptionsfähigkeit der Eisenhydroxyde ist so groß, daß selbst in feinster kolloidaler Form gelöste Farbstoffe aus einem Wasser entfernt werden: durch eine derartige Eisenbehandlung werden naturgemäß auch noch zahlreiche andere Stör- bzw. Schmutzstoffe aus einem Abwasser beseitigt.

Während die apparative Seite des Eisenungsverfahrens sowohl vom Niersverband (Viersen, Rheinland) wie auch von der schweizerischen Pista S.A. (Genf) so weit entwickelt worden ist, daß bereits Großanlagen in Betrieb gesetzt werden konnten, sind die zwischen Eisen und Farbstoffen sich abspielenden komplizierten Reaktionen wissenschaftlich noch nicht erforscht. Da es aber nicht ausgeschlossen ist, daß die genaue Kenntnis der inneren Zusammenhänge zu einer Verbesserung der Eisenhydroxydflockung führen können, hielten wir ein gründliches Studium dieser Probleme für wünschenswert.

Zunächst muß klargestellt werden, welche Eisenverbindungen für die Flockung textiler Abwässer geeignet sind; das *metallische* Eisen kann in Form von Gußeisenschrott unmittelbar zur Bildung von Eisenoxydhydraten veranlaßt werden. Im Gegensatz hierzu sind die bekannten Eisensalze Eisenvitriol (Eisen[2]sulfat) und Eisen[3]chlorid erst durch Basen oder durch Hydrolyse in die Oxydhydratform überzuführen. Ob metallisches Eisen oder Eisensalze zur Flockung verwendet werden, ist eine Preisfrage; im Augenblick sind die Preise für Schrott derartig angestiegen, daß sich eine kombinierte Anwendung von Gußeisenspänen und Eisenvitriol wirtschaftlich vertreten läßt. Bei dem als Abfallprodukt in den Eisenbeizereien der Schwerindustrie anfallenden Eisen(2)sulfat ist zu berücksichtigen, daß sein eigentlicher Eisengehalt nur ein Fünftel seines Gewichtes beträgt.

Da das «Niersverfahren» vorwiegend von einer Verwendung von Gußeisenspänen ausgeht, interessierte zunächst die Frage der «Eisenlöslichkeit» in Wasser allein und in Abwässern mit einem verschieden hohen Gehalt an Elektrolyten und Textilhilfsmitteln aller Art.

In Gemeinschaft mit meinem Mitarbeiter Dipl.-Chem. H. Denks wurden in einer dem Eisenungsbehälter des Niersverbandes nachgebildeten Labor-Apparatur Lösungsversuche von metallischem Eisen in Wasser unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführt.

Aus den erhaltenen Werten geht hervor, daß die Eisenlöslichkeit zunächst von der Menge des im Wasser befindlichen metallischen Eisens abhängig ist; eine wesentliche Rolle spielen weiterhin die im Wasser befindlichen Elektrolyte, von denen die als Härtebildner vorhandenen Calcium- und Magnesiumsalze sowie Metallsulfate genannt werden sollen. Von den letzteren zeigte besonders Magnesiumsulfat (Bittersalz) eine stark eisenlösende Tendenz. Ein Zusatz von Säure oder Alkali bewirkt ebenfalls eine erhöhte Löslichkeit von Eisen. Gibt man zu einem harten Wasser ein Dispergier- oder Waschmittel auf synthetischer Basis, schränkt dieses je nach der zugesetzten Menge die lösungsfördernde Wirkung der Calcium- und Magnesiumionen ein.

Bei der großtechnischen Durchführung der Eisenung müssen in möglichst kurzer Zeit große Mengen von Eisenoxydhydraten gebildet werden, da man zur Fällung stark verschmutzter farbstoffhaltiger Abwässer 100–200 mg Eisen pro Liter benötigt. Deshalb muß bei der Eisenung im großen dafür Sorge getragen werden, daß ein Optimum der Flockung erreicht wird; eine Mitverwendung von Eisenvitriol als Flockungsmittel hat den Vorteil des Absinkens der störenden Alkalität der meisten textilen Abwässer.

Das Verhalten der einzelnen Farbstoffgruppen bei der Eisenflockung ist verschiedenartig und nur dann einwandfrei zu klären, wenn feststeht, in welcher Form sich der betreffende Farbstoff in der wäßrigen Lösung befindet. Wir haben das Verhalten zahlreicher in weichem Wasser gelöster Farbstoffe

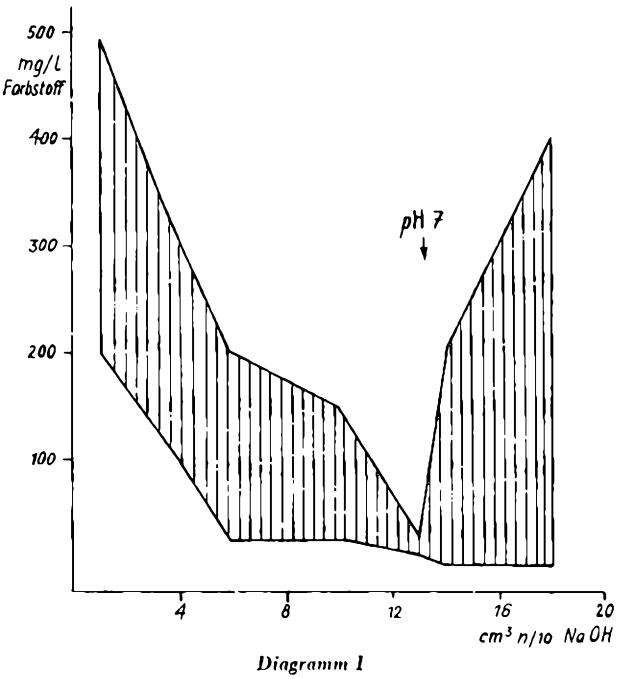



*Diagramm 1*

gegenüber Eisen(3)chlorid vergleichend überprüft und hierbei unter genau gleichen Reaktionsbedingungen interessante Zusammenhänge zwischen Lösungsform, *p*H-Wert und Elektrolytzusatz gefunden. Weiterhin wurde das System Farbstoff/Eisen an einem substantiven Farbstoff – dem hierfür als besonders geeignet erkannten Siriuslichtgrün BB – untersucht; hierbei ergab sich zunächst die Erkenntnis, daß die beste Eisenflockung nicht immer auch die beste Farbstoffflockung zur Folge haben muß.

Diagramm 1 zeigt das Verhalten von Eisen bei verschiedenen Farbstoff-Natronlauge-Konzentrationen. Die Breite der Flokkungszone nimmt vom Neutralpunkt an mit fallendem *p*H-Wert nicht immer zu, sondern sie verschiebt sich auch in Richtung der höheren Konzentrationen. Mit steigendem *p*H-Wert (7–10) wird die Zone zwar schnell breiter, dehnt sich aber auch über einen weiten Konzentrationsbereich aus.

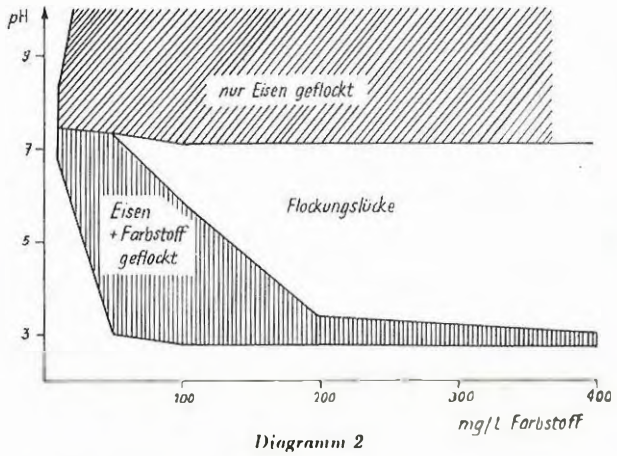



*Diagramm 2*

Im Diagramm 2 erkennt man eine quantitative Eisen- und Farbstoffällung nur im senkrecht schraffierten Gebiet, die zum sauren Bereich gehört. Die Flockungslücke ist als ein Keil wiedergegeben, der mit breiter Basis aus dem Gebiet hoher Farbstoffkonzentration mit seiner Spitze bis zu einer Konzentration von 50 mg/l vorstößt. Oberhalb des Keiles im alkalischen diagonal schraffierten Bereich liegt das Gebiet der alleinigen Eisenflockung. Den Flockungszonen vorgelagert findet man bei geringer Farbstoffkonzentration eine schmale, zur sauren und alkalischen Seite hin etwas breiter werdende Zone, in der weder Eisen noch Farbstoff vollständig ausflocken. Unterhalb des gesamten Flockungsgebietes befindet sich im stark sauren Bereich eine Zone, in der das Eisen mehr und mehr in Lösung bleibt, während der Farbstoff völlig geflockt wird.

### *Großtechnische Durchführung der Eisenung von Abwässern*

Das Gruppenklärwerk I des *Niersverbandes* in M. Gladbach-Neersen (Rheinland) arbeitet täglich insgesamt 60000 m³ eines Mischwassers auf, das zu zwei Dritteln aus Abwässern der Textil- und etwas Lederindustrie und zu einem Drittel aus häuslichen und gewerblichen Abwässern besteht.

Die einzelnen Reinigungsetappen sind: Grobreinigung durch Rechen und Sandfang – Ansäuerung mit kohlensäurehaltigen Abgasen – Vorklärung mit eisenhaltigem Schlamm – *Eisenung* mit einer Kombination von Gußeisenschrott und Eisenvitriol mit Hilfe eines Schraubenmischers – Beruhigungsraum – biologische Vorstufe – Zwischenklärung – biologische Hauptstufe mit Belebtschlamm – Nachklärung.

Das wichtige Prinzip einer weitgehenden Verdünnung der farbstoffhaltigen textilen Abwässer ist im vorliegenden Fall durch Beimischung von farbstofffreien häuslichen und gewerblichen Abwässern gewahrt worden.

Der anfallende Schlamm wird in geheizten Faulräumen bei ca. 32°C ausgefault, im Anschluß hieran in einer rotierenden Trockentrommel getrocknet und als begehrtes Düngemittel verkauft. Das in den Gasbehältern sich bildende Klärgas wird von seinem Gehalt an Kohlensäure befreit und auf 350 atü in Gasspeicherflaschen komprimiert und von hier aus mit einem Druck von 200 atü als Treib- oder Heizgas abgegeben.

Die Frage, ob sich das Niersverfahren auch für die Reinigung von farbstoffhaltigen Abwässern aus Textilveredlungsbetrieben eignet, muß bejaht werden, nachdem der Niersverband bei der *Borghorster Warpsspinnerei*, Abteilung Bleicherei, Färberei und Ausrüstung, eine Anlage für eine stündliche Leistung von 100 m³ erstellt hat. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, besaß die

*Abb. 1.* Im Vordergrund die Vorklärbecken, im Hintergrund rechts die Pumpe, welche das Mischwasser auf die höher liegende Eisenungsanlage fördert; oberhalb der Treppe steht der Schraubenmischer, links von ihr das Wärterhaus mit Aufbewahrungsraum für die Fällungschemikalien

Firma bereits unterteilte Klärbecken von einem Fassungsvermögen von rund 500 m³, die jetzt der Vorklärung dienen. Die aus den einzelnen Betriebsabteilungen laufend ankommenden Abwässer passieren zuerst diese Becken und werden am Ende durch eine Pumpe auf die höher liegende «Eisenungsanlage» gefördert; das letzte Pumpenbecken erhält noch einen Zustrom

*Abb. 2.* Schraubenmischer der Eisenungsanlage

von reinem Brunnenwasser, das Verdünnungszwecken dient. Das Mischwasser wird dann mit Hilfe eines Schraubenmischers (s. Abb. 2) der Eisenung unterworfen, die mit Gußeisenschrott und Eisen(2)sulfat durchgeführt wird.

*Abb. 3.* Eisenungsanlage in Tätigkeit, rechts der Beruhigungsraum, im Hintergrund das Nachklärbecken und die Rieselwiese, rechts der Vorfluter (Aeufluß)

Nach einer Gesamtaufenthaltszeit von zwei Stunden im Eisenungs- und Beruhigungsraum tritt das Wasser in ein Nachklärbecken, in dem sich der ausgeflockte Schlamm absetzt; der Schlamm wird durch eine Sonderleitung in einem abgeschlossenen Altarm des Vorfluters geführt, der verlandet werden soll.

Aus dem Nachklärbecken läuft das entflockte Wasser zur biologischen Nachbehandlung auf ein abgegrenztes Wiesengelände, welches in einer Tiefe von ca. 70 cm Drainagerohre enthält; das auf diese Weise gründlich bodengefilterte Abwasser wird dann vom Vorfluter aufgenommen. Alle zwei bis drei Jahre soll die Wiese gewechselt werden, da genügend Gelände zur Verfügung steht und eine völlige Bodenverstopfung vermieden werden muß.

Die zuständigen Behörden haben die gut funktionierende Anlage einer eingehenden Prüfung unterzogen und sie auf Grund des ermittelten Reinigungseffektes als vorbildlich bezeichnet. Die nicht gerade niedrigen Reinigungskosten von ca. 6–8 Dpf. pro Kubikmeter Abwasser werden durch die Reinhaltung des Aeuflusses als Vorfluter und durch die Vermeidung der früher stetig erfolgenden Reklamationen der Anlieger und Behörden aufgewogen.

Es muß immer wieder darauf hingewiesen werden, daß die Freihaltung der öffentlichen Gewässer von Abwässern jeglicher Art große Kosten verursacht, die nicht immer vom Verschmutzer allein getragen werden können, sondern die auf die Allgemeinheit umgelegt werden müssen; gemeinsame Beratungen der interessierten Kreise werden bei gutem Willen schon den richtigen Weg zur Bereitstellung der erforderlichen finanziellen Mittel zu finden wissen.

## Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

Jahresversammlung in Brunnen am 12./13. September 1952

C. Pfaff (Ludwigshafen am Rhein), *Die Vitaminbildung der höheren Pflanze in Abhängigkeit von ihrer Ernährung*

Über zehn Jahre sich erstreckende Untersuchungen auf der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof der Badischen Anilin- und Sodafabrik über den Einfluß der Ernährung der Pflanzen auf ihren Vitamingehalt ergaben in Feldversuchen mit üblichen Düngermengen den einwandfreien Befund, daß die Pflanze in ihrem Vitaminbildungsvermögen mit der durch die übliche Düngung erzielten Ertragssteigerung zumindest Schritt hält, d. h. daß ihr Vitamingehalt mindestens konstant bleibt, wenn nicht schwach gesteigert wird. Bei *reichlicheren* Nährstoffgaben je Flächeneinheit, wie sie zumal in Gefäßversuchen zur Anwendung kommen, werden *beträchtliche* Vitamingehaltserhöhungen beobachtet.

Dem Stickstoff kommt besondere Bedeutung bei der Bildung von Carotin, den stickstoffhaltigen Vitaminen der B-Gruppe und den Phosphatiden (Lecithine, Cholin) zu.

Die Phosphorsäure ist maßgeblich beteiligt an der Steigerung des Vitamin-$B_1$- und Phosphatid-Gehaltes. Offensichtlich werden Stickstoff und Phosphorsäure bevorzugt zur Phosphatidbildung herangezogen, ebenso wie die Vitamin-$B_1$-Bildung gegenüber der anderer N-haltiger Pflanzeninhaltsstoffe einen gewissen Vorrang zeigt.

Ausreichende Kaliumgaben sind zur Erzielung optimaler Vitamingehalte unerläßlich. Entscheidend wird die Ascorbinsäurebildung durch diesen Nährstoff beeinflußt.

Auch Kalk (optimale Bodenreaktion), Magnesium und Spurenelemente vermögen den Vitamingehalt der Pflanzen zu fördern.

Mangel an nur einem von allen genannten Pflanzennährstoffen beeinträchtigt den Vitamingehalt. Seine Zufuhr bringt mit jeweils geringeren oder höheren Gaben, die entweder unter oder über den zum Ertragsoptimum nötigen Mengen liegen können oder auch mit diesen zusammenfallen, eine Verbesserung des Vitamingehaltes.

Aus der großen Fülle der Versuchsergebnisse, von denen nur einige wenige Beispiele gebracht werden, ergibt sich eindeutig der Schluß, daß reichlichere Zufuhr mineralischer Nährstoffe nicht nur die Erträge verbessert, sondern auch die pflanzlichen Vitaminquellen ergiebiger fließen läßt. Autoreferat

E. Bovay (Lausanne), *Quelques aperçus au sujet des déficiences alimentaires chez les végétaux*

Les déficiences en éléments indispensables à la croissance des végétaux posent des problèmes chaque année plus nombreux dans tous les pays du monde par suite de la mise en culture de nouveaux terrains, l'abandon des fumures naturelles, la multiplication des cultures et l'augmentation des exigences tant au point de vue de la qualité que de la quantité. S'il existe des *déficiences effectives* de certains éléments dans le sol, il arrive très souvent que les déficiences ne soient que *relatives*, provoquées qu'elles sont par un déséquilibre existant entre les éléments du milieu nutritif. La question de l'acidité d'un sol joue un rôle particulièrement important du fait qu'elle agit sur l'assimilabilité des éléments nutritifs. Les éléments mineurs comme le fer, le zinc, le cuivre, le bore, le manganèse, sont peu assimilables en milieu alcalin, alors qu'en milieu acide leur solubilité est telle qu'ils peuvent devenir toxiques pour la plante. Pour le molybdène, le problème est exactement inverse. Des réactions identiques interviennent pour les éléments majeurs, calcium, magnésium, potassium, phosphore, azote. A côté des engrais ordinaires azotés, phosphatés et potassiques, il est désormais indispensable, dans certains terrains et pour certaines cultures, de fournir également des engrais magnésiens, boriqués, manganiques, voire du molybdène ou du zinc. Autoréféré

P. Haenny (Konolfingen), *Die Uperisation, ein neuartiges Milchbehandlungsverfahren*

Es wird über ein neues Durchflußverfahren zur Wärmebehandlung und Entkeimung von Milch und anderen Flüssigkeiten berichtet[1]. Die technische Anlage wurde von der Alpura AG. in Bern in Zusammenarbeit mit der Firma Gebrüder Sulzer AG. in Winterthur entwickelt. Das Verfahren besteht darin, daß die Milch einer außerordentlich kurzen Wärmebehandlung (Dampfinjektion) bei sehr hohen Temperaturen und zur Entfernung von unerwünschten Tier- und Futtergerüchen einer partiellen Wasserdampfdestillation unterworfen wird. Zur Schonung oxydationsempfindlicher Komponenten wird der Erhitzungsstufe eine Entlüftungsgruppe vorgeschaltet. Die bei diesem Prozeß auftretenden Oxydationsprobleme werden erwähnt. Mit Hilfe der hitzelabilen Ascorbinsäure wird belegt, daß die Uperisation in bezug auf Wärme-

[1] Vgl. Chimia 6, 212 (1952)

einwirkung einer gewöhnlichen Hoch-Kurz-Pasteurisation bedeutend näher steht als einer Autoklavierung. Dies wird durch zwei weitere Teste, Verhalten im Woodschen Licht und durch modifizierte Reduktaseproben, unterstrichen. Das Ergebnis dieses Prozesses ist, bei weitgehendster Wahrung des Rohmilchcharakters, Farbe, Geschmack und Geruch von flüssigen Dauermilchpräparaten verbessert zu haben. Autoreferat

A. Fuchs (Konolfingen), *Biologische und physiologische Merkmale der uperisierten Milch*

Durch rasche Erhitzung von Milch auf Temperaturen von 150 °C (Haltezeit ca. 0,75 sec) mit Hilfe des Uperisationsverfahrens der Alpura AG. in Bern wird neben der Sterilität auch eine weitgehende Erhaltung der Nährstoffe und der Vitamine in der Milch gewährleistet. Uperisierte und pasteurisierte Milch sind ernährungsphysiologisch gleichwertig und können, verglichen mit der im Autoklaven sterilisierten Milch, als biologisch wertvoller bezeichnet werden. Im Gegensatz zu autoklavierter Milch ist in der uperisierten Milch ein Teil der ursprünglichen Milchphosphatase in reaktivierbarer Form vorhanden. Als Faktoren, die die Reaktivierungsgeschwindigkeit des Phosphatase-Enzymes in der uperisierten Milch beeinflussen, werden einige Aktivatoren und Inhibitoren, die Lagerungstemperatur der Milch und die thermischen Einflüsse während dem Erhitzungsprozeß erwähnt. Die Reaktivierbarkeit der Phosphatase weist zusammen mit dem positiven Ausfall des Trübungstestes von Aschaffenburg darauf hin, daß es sich bei der Uperisation um ein schonendes Sterilisierungsverfahren für Milch handelt. Autoreferat

E. Novel (Genève), *De quelques analyses bactériologiques de jus de carottes et de jus de fruits*

L'auteur a effectué l'analyse bactériologique qualitative (détermination des espèces bactériennes) et quantitative d'un certain nombre d'échantillons de jus de carottes et de jus de fruits (pommes et oranges) obtenus par pressurage extemporané dans les appareils *ad hoc* utilisés actuellement sur le marché suisse. Il ressort des examens faits que les jus de carottes sont, de façon habituelle, extrêmement riche en germes (de 40000, minimum à 2404000 germes par cm³ maximum) et que l'on rencontre toujours *Escherichia coli*, signe certain d'une souillure tellurique (de 100 à 10000 colibacilles par cm³). Les espèces bactériennes isolées, puis identifiées, se révèlent celles que l'on rencontre dans le sol: *E. coli*, *coliformes*, *Aerobacter*, *Proteus vulgaris*, *Streptococcus faecalis*, *Pseudomonas* sp. et divers sporulés.

Les jus de pommes et d'oranges sont beaucoup plus pauvres en microorganismes (3700 germes au maximum, 2 seulement au minimum par cm³). Les espèces microbiennes rencontrées sont toutes saprophytes (germes de l'air) et les moisissures décelées appartiennent, en général, au genre *Penicillium*. Autoréféré

B. Kober (Neuchâtel), *Hygiene und Tabak*

Es wurde kurz die Chemie des Tabaks unter besonderer Berücksichtigung des Nicotins als der wirksamsten Substanz im Tabak gestreift, die Verteilung des Nicotins in der Pflanze und im Blatt besprochen sowie das Verhalten des Nicotins beim Verrauchen des Tabaks erörtert. Dabei wurden in erster Linie die Arbeiten Wenuschs berücksichtigt. – Das verschiedene Verhalten des Nicotins bei den Tabaken der alkalischen Gruppe im Gegensatz zu denen der sauren Gruppe, die Wirkung des Nicotins auf das vegetative Nervensystem sowie seine Wirkung auf Nebenniere und Blutgefäße bildete die Grundlage zur Erklärung verschiedener Rauchwirkungen. – Die Wichtigkeit der Herstellung von nicotinarmen Tabaken wurde durch Zitierung bekannter Tabakwissenschaftler dargelegt und die Prinzipien der verschiedenen Entnicotinisierungsverfahren erwähnt. – Daß das Publikum vor unwirksamen Präparaten geschützt werden muß, wurde durch eine Darstellung des «Bonicot»-Falles bewiesen. Ferner wurde das Recht der Öffentlichkeit, die Wahrheit zu erfahren, betont, und in diesem Zusammenhang auf unrichtige Analysen einer sehr autoritativen ausländischen Stelle hingewiesen. Autoreferat

H. Pulver (Liebefeld-Bern), *Ertrags- und Qualitätsverbesserung des Rapses durch Anbau-, Düngungs- und Erntemaßnahmen*

Nach Saatdichte-, Querhack- und Vereinzelungsversuchen bei Raps werden bei größerer Pflanzendichte höhere Erträge erzielt. Diese betragen etwa 10 % bei 40 bis 50 Pflanzen pro Meter Reihenlänge gegenüber nur 12–15 Pflanzen. Bei Anwendung einer Saatmenge von 4, 6, 8 und 10 kg/ha wurden beim Nichtvereinzeln Körnererträge von 29,7, 31,0, 31,0 und 32,7 q/ha erhalten, gegenüber den Erträgen von 28,1, 26,6, 28,8 und 28,0 q/ha beim Querhacken mit der Zwanzigerhacke und dem nachherigen Vereinzeln. Das Querhacken und Vereinzeln kann also bei Saatmengen von 8–10 kg/ha unterbleiben. Auf düngerkräftigen Böden mit Stallmist als Grunddüngung werden bei zusätzlichen Stickstoffgaben zu Raps im frühen Frühjahr höhere Körnererträge erzielt als bei der Stickstoffdüngung zur Zeit der Blüte. Den steigenden Stickstoffgaben entsprechen steigende Erträge, und es wurden als mittlere Leistung je 100 kg Stickstoff 14,6 q Körner berechnet. Ölgehaltserniedrigend wirkt nicht unbedingt die frühe Düngung, wohl aber diejenige während der Blüte des Rapses. Trotz des allgemein ungünstigen Einflusses der Stickstoffdüngung auf den Ölgehalt, hat der Ölertrag aber mit steigender Düngung eindeutig zugenommen, und zwar von 8,3 auf 14,6 q/ha ohne und 9,0 auf 15,6 q/ha bei Herbstdüngung. Auf stark saurem Rodungsboden kann der Raps nur nach erfolgter kräftiger Kalkung mit Erfolg angebaut werden. Zur Erzielung von Höchsternten aber ist eine Bordüngung notwendig. Ebenso ist die Winterhärte des Rapses bei Bormangel stark herabgesetzt. Um über die Ertragsverhältnisse beim Reifen des Rapses orientiert zu sein, hat man, in Versuchen nach bestimmtem Plan, die Ernte zeitlich gestaffelt. Die dabei erhaltenen Samenerträge erfahren in den verschiedenen Ernteperioden vom 27. Juni bis zum 17. Juli, also innerhalb von drei Wochen, eine Erhöhung von 15,7 auf 27,5 q/ha, um dann nach einigen Tagen über 26,6 auf 23,1 q/ha zu sinken. Dieser Ertragsrückgang ist auf das Aufspringen der überreifen Schoten und das dadurch bedingte Ausfallen der Körner zurückzuführen. Es lohnt sich aber trotzdem, den Raps gut reif werden zu lassen, da in der Woche vor der technischen Reife der Körnerertrag noch um 200 bis 300 kg/ha steigen kann. Die Ölerträge in den gleichen Erntezeitabständen erhöhen sich von 6,6 über 10,0 auf 12 q/ha, um dann analog den Samenerträgen bei Überreife auf 10 q/ha abzunehmen. Der Ölgehalt steigt in den letzten drei Wochen vor der Reife ebenfalls noch um gut 5 % an, während das Hektolitergewicht mit der Qualitätsverbesserung des Rapses abnimmt. Die Ölkonstanten S.Z., V.Z., J.Z. und Refraktionszahl, sowie die Senfölgehalte der Extraktionsrückstände sind bei den verschiedenen Reifezuständen des Rapses unwesentlich verändert. Die in diesem Jahre durchgeführten gleichgerichteten Versuche bestätigen die früher gefundenen Ergebnisse[1]. Autoreferat

[1] Das Referat ist bereits *in extenso* im «Landwirtschaftlichen Jahrbuch der Schweiz», Neue Serie, Jahrgang I (1951), erschienen.

W. Hauschild (Zürich), *Der Dünnschichteneindampfer in der Lebensmittelindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Qualitätsverbesserung von Obstsaftkonzentraten*

Der Referent schilderte die Entwicklung der Eindampfverfahren, welche zur immer weiteren Qualitätsverbesserung konzentrierter Lebensmittel geführt haben. Als letzte Stufe zur Erzielung höchster Qualitäten wurde anhand anschaulicher Schnitte der von der Firma LUWA in Zürich gebaute Dünnschichtverdampfer erläutert. Das wesentliche Merkmal dieses

Verdampfers ist die Verkürzung der Eindampfzeit auf weniger als 1 Minute. Dies wird durch Verdampfung in Form eines dünnen Flüssigkeitsfilmes erreicht. Dieser wird durch einen hochtourigen Rührer mechanisch zwangsläufig erzeugt, wodurch die Nachteile der freifließenden Filme behoben werden. Das große Verwendungsgebiet des Dünnschichtverdampfers in der chemischen Industrie wurde nur kurz gestreift, hingegen wurden anhand praktischer Erfahrungen eine Reihe von Einzelheiten aus dem Gebiet der Konzentrierung von Fruchtsäften gebracht. Autoreferat

G. DE MEURON (Bâle), *Identification des colorants pour denrées alimentaires par la chromatographie sur papier*

Dans les ouvrages classiques traitant de l'analyse des denrées alimentaires, l'identification des colorants se fait, soit d'après des méthodes basées sur la coloration de fibres textiles (laine, soie ou coton), soit d'après des mesures spectrophotométriques. Les résultats ainsi obtenus ne sont sûrs et précis qu'avec des colorants homogènes; lorsqu'il s'agit de mélanges de colorants, il est indispensable d'en séparer les composants, ce qui nécessite des opérations complexes et souvent malaisées. Tout le problème se simplifie de façon remarquable grâce aux méthodes par adsorption: chromatographie sur oxyde d'aluminium et chromatographie sur papier. On peut chromatographier de manière relativement simple sur des bandes ou sur des disques de papier-filtre; dans un colorant «Brun Chocolat A» il est possible de séparer nettement les trois composants: tartrazine, nouvelle coccine et nigrosine. Un exemple d'analyse quantitative montre que dans des mélanges de nouvelle coccine et de ponceau *R*, on peut encore déceler 0,1 % d'un des colorants en présence de 99,9 % de l'autre. A côté de sa précision, la chromatographie sur papier offre encore l'avantage de permettre d'effectuer directement sur le papier encore humide des essais à la touche avec divers réactifs. De plus un chromatogramme sur papier constitue un document facile à conserver et stable à l'abri de la lumière. Autoréféré

M. POTTERAT et M. MOTTIER (Berne), *Chromatographie sur plaque d'alumine*

Après avoir examiné la séparation et l'identification de divers colorants liposolubles par chromatographie sur disque d'alumine[1], on a étudié le même problème pour un certain nombre de colorants hydrosolubles ainsi que pour divers colorants liposolubles mais, cette fois, par chromatographie sur plaque d'alumine. Cette nouvelle méthode réunit les avantages du travail sur disque, soit rapidité et faible quantité de colorant (de l'ordre du gamma), avec ceux de la chromatographie sur papier, soit possibilité de faire sur la même plaque, simultanément, plusieurs chromatogrammes et possibilité de faire de la chromatographie à deux dimensions. Un dispositif simple et pratique est décrit pour étaler l'alumine sur la plaque de verre. Autoréféré

[1] M. MOTTIER et M. POTTERAT, Trav. Chim. Aliment. Hyg. *43*, 118, 123 (1952).

E. GREUTER (Herisau), *Theorie und Praxis der coulometrischen Analysenmethode*

Die Methode knüpft an die klassische Maßanalyse an. Das Reagens wird im Momente des Verbrauches in einer dem zu bestimmenden Stoff äquivalenten Menge durch Elektrolyse erzeugt. Elektrolyse- und Reaktionsgefäße können getrennt oder eine Einheit sein. An den vom Strom durchflossenen Elektroden, den Generatorelektroden, findet ein Elektronenaustausch mit dem als Reagens dienenden Stoff statt, so daß der Strommenge äquivalente Mengen Oxydations- und Reduktionsmittel oder Säuren und Basen gebildet werden, die dann mit dem zu bestimmenden Stoff in Reaktion treten. Die quantitative Grundlage der coulometrischen Analyse ist das Gesetz von FARADAY. Der Elektrodenvorgang muß sich in definierter Weise abspielen. Die Messung der Strommenge kann mit dem Coulometer vorgenommen werden. Einfacher ist, den Strom konstant zu halten, am besten mittels elektronisch gesteuerten Geräten, und die Dauer seines Fließens zu messen. Sein Betrag wird am genauesten mittels einer Kompensationsmethode gemessen. Der Endpunkt der analytischen Reaktion wird kolorimetrisch, potentiometrisch oder polarometrisch (amperometrisch) festgestellt. Die polarometrische Endpunktsmethode erlaubt die coulometrische Bestimmung von Stoffmengen weit unter dem $\mu$g. In absehbarer Zeit werden für die Conlometrie geeignete Geräte im Handel erscheinen[1]. Die Vorteile der coulometrischen Methode sind: Wegfall der Einstellung von Titrierlösungen, Problem der Aufbewahrung unstabiler Lösungen fällt weg, die genaue Bestimmung kleinster Stoffmengen ist ohne weiteres möglich. Die Einstellung von Maßlösungen für andere analytische Zwecke kann ohne Urtitersubstanz vorgenommen werden. Die Bestimmung langsam reagierender Stoffe kann vorgenommen werden, wenn vorerst ein Reagensüberschuß erzeugt wird, der nach erfolgter Reaktion ebenfalls coulometrisch «zurücktitriert» wird. Auf die Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Stoffe nebeneinander wird hingewiesen. Autoreferat

[1] Metrohm AG. in Herisau (Schweiz).

F. ZEHENDER und W. STUMM (Zürich), *Die Ozonbestimmung bei der Trinkwasseruntersuchung, 2. Mitteilung*

Die jodometrische Ozonbestimmungsmethode, d. h. die Thiosulfattitration des durch Ozon ausgeschiedenen Jods mit Stärke als Indikator ergibt bei niedrigen Ozonkonzentrationen (weniger als 1 mg $O_3$/l) zu tiefe Werte. Es wird gezeigt, daß auch kleinere Ozongehalte (bis 0,02 mg $O_3$/l) genau bestimmt werden können, wenn die jodometrische Titration potentiometrisch ausgeführt wird.

Zur Bestimmung des Ozons in Wasser an Ort und Stelle wurde ein kolorimetrisches Verfahren ausgearbeitet und mit der potentiometrisch-jodometrischen Titration verglichen. Als kolorimetrisches Reagens dient o-Tolidin, das mit ozonhaltigem Wasser eine sehr empfindliche, allerdings unbeständige Gelbfärbung ergibt. Fügt man jedoch zum ozonisierten Wasser vor der o-Tolidin-Zugabe eine sehr verdünnte schwefelsaure Manganosulfatlösung zu, so entsteht eine Färbung, die während etwa 20 Minuten konstant bleibt. Sie eignet sich deshalb sehr gut zur kolorimetrischen Bestimmung von Ozon in Wasser. Die entstandene Farbintensität kann entweder mit Hilfe eines Photometers (Filter 440 m$\mu$) gemessen oder von Auge mit künstlichen, leicht aus Chromat- und Bichromatlösungen herstellbaren Standards verglichen werden. Mit dieser Methode lassen sich Ozonkonzentrationen in Wasser von 0,01 bis 1 mg $O_3$/l bestimmen. Autoreferat

E. SCHÜTZ (Zürich-Oerlikon), *Die maßanalytische Borsäurebestimmung in Phosphorsäure enthaltenden Lösungen unter Verwendung von Ionenaustauschharzen*

Die Anwendung der Ionenaustauschharze für die analytische Chemie findet immer größere Verbreitung. Es wird an einem praktischen Beispiel gezeigt, wie diese neue Methode vorteilhaft bei der Borsäurebestimmung zugezogen werden kann.

Die Austauschharze werden in geeigneter Weise vorbehandelt und erlauben dann, die Borsäure quantitativ von den Metallen und den starken Mineralsäuren zu trennen, indem die Analysenlösung durch zwei Kolonnen, gefüllt mit Kationen- und Anionenaustauscher, geschickt wird. In der ersten werden die Metalle gegen H-Ionen, in der zweiten die Phosphat-, Sulfat-, Nitrat- und Chloridionen gegen den Ameisensäurerest ausgetauscht. Die Borsäure geht ungehindert durch. Die Ameisensäure kann durch $H_2O_2$ zerstört werden, so daß schließlich eine praktisch reine Borsäurelösung vorliegt, die mühelos und genau maßanalytisch bestimmt werden kann. Das Verfahren läßt sich nicht nur auf Düngerlösungen anwenden, sondern auch auf andere Stoffgemische. Autoreferat

## Chemische Gesellschaft Zürich

### Sitzung vom 29. Oktober 1952

L. C. CRAIG (Rockefeller Institute, New York), *Countercurrent Distribution and Its Use*

Es handelt sich um ein physikalisches Fraktionierungsverfahren, welches auf relativ geringe Unterschiede in der Konstitution anspricht, wenig Substanz braucht, aber andererseits auch die zu Analysen und Konstitutionsaufklärungen notwendigen Substanzmengen liefern kann. Dabei sind die Arbeitsbedingungen so mild, daß auch die Verarbeitung empfindlicher Substanzen möglich ist.

Im Prinzip handelt es sich um das altbekannte Ausschütteln im Scheidetrichter, wo eine Verteilung der gelösten Substanz in zwei untereinander nicht mischbaren Lösungsmitteln erreicht wird. Wäscht man methodisch jede anfallende schwere Lösung mit dem leichten Lösungsmittel und jede leichte Lösung mit dem schweren Lösungsmittel, so kommt man zu einer gesetzmäßigen Verteilung. Es sind aber, um den gewünschten Reinheitsgrad zu erhalten, zu viele Einzeloperationen notwendig.

Der Gegenstromapparat[1] besteht aus einer Kolonne, welche aus 440 gläsernen Einzelzellen zusammengesetzt ist. Diese Kolonne ist in einem klimatisierten Glaskasten montiert und dreht sich um eine gemeinsame Achse. Es wird dadurch erreicht, daß in jeder einzelnen Zelle abwechselnd die schwere Flüssigkeit durch die leichte hindurchgedrückt wird und dann wieder die leichte Flüssigkeit durch die schwere. Abb. 1 zeigt eine derartige Einzelzelle in drei verschiedenen Lagen.

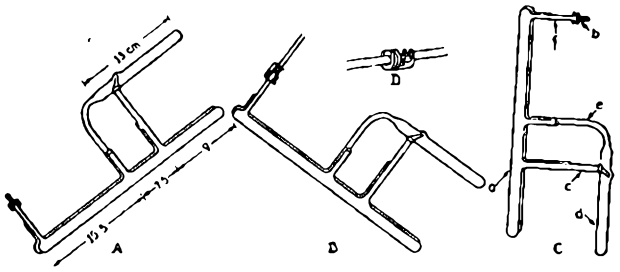



*Abb. 1*

Die zu trennenden Substanzen wandern von Zelle zu Zelle, verschieben sich also in der Längsrichtung der Kolonne, aber mit verschiedener Geschwindigkeit. Die sich dabei ergebenden Verteilungen wurden durch zahlreiche Diagramme illustriert. Besprochen wurde die Trennung von höheren Fettsäuren, von Aminosäuren und von Peptiden.

E. HERZOG

[1] Eine Beschreibung der Apparatur findet sich in Anal. Chem. *23*, 1236 (1951).

## Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

*Einführung in die Festkörperchemie.* Von J. A. HEDVALL. VIII + 292 Seiten. Verlag Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1952. Gebunden DM 18.20. – Der Autor, Ordinarius für technische Chemie an der Technischen Hochschule in Göteborg, hat sich die Erforschung der Reaktionen im festen Zustand zur Lebensaufgabe gemacht. Vor bald fünfzehn Jahren hat er in dem Buch *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe* seiner und anderer Forscher Ergebnisse auf diesem Gebiet zum erstenmal zusammengefaßt. Inzwischen hat das Gebiet einen stürmischen Fortschritt gemacht und zwingt zu einer neuen und strafferen Gliederung des Stoffes. – In einem ersten Teil wird das für das Verständnis der späteren Ausführungen Wesentliche über chemische Bindung und Aufbau der Festkörper behandelt. Mit besonderem Nachdruck wird auf die Eigenart der festen Körper hingewiesen, daß sie sich nicht mit ebenso wenigen Zustandsgrößen erschöpfend beschreiben lassen wie Gase und Flüssigkeiten, daß ihre Eigenschaften vielmehr abhängig sind von der Art der Herstellung und Vorbehandlung. Neben Zusammensetzung, Kristallstruktur, Form und Größe der Teilchen ist es vor allem die Fehlordnung der Kristalle, die das Verhalten einer Festkörperverbindung wesentlich beeinflussen, und so finden in diesem Teil die Probleme der Sekundärstrukturen eine ausführliche Behandlung. – Im zweiten Teil «Die Kinetik im Festkörper» wird vor allem die Beweglichkeit von Atomen, Ionen und Elektronen in festen Stoffen, d. h. die Diffusion, ihre theoretische Formulierung und praktische Ermittlung, besprochen. Methodisch hat dieses Gebiet durch Einführung radioaktiver Indikatoratome eine wesentliche Entwicklung erfahren. – Der dritte Teil bringt die eigentlichen chemischen Reaktionen fester Stoffe, die Methoden ihrer Verfolgung, die Rolle der Thermodynamik und Kinetik sowie die Ergebnisse der Göteborger Schule über die Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit durch die verschiedensten Mittel. – Der vierte Teil bringt Beispiele aus der praktischen Bedeutung der Festkörperforschung und ihre Anwendung in der keramischen Industrie, der Technologie des Glases, der Pulvermetallurgie und Pulverkeramik und schließlich in der Geologie. – In einem Anhang «Atlas der Pulverreaktionen» sind die bis jetzt bekanntgewordenen Reaktionen zwischen je zwei anorganischen nichtmetallischen Komponenten zusammengestellt. – Die lebhafte Darstellung vermittelt einen ausgezeichneten Einblick in die verschiedenen Probleme eines wichtigen Gebietes der anorganischen Chemie. Auf Vollständigkeit im Sinne eines Handbuches ist verzichtet worden, und es werden auch nur Reaktionen besprochen, bei denen nur feste Körper miteinander reagieren, während andere Probleme der Festkörperchemie wie die Reaktionen fest–gasförmig und fest–flüssig nur gestreift oder nicht behandelt sind. Die beiden ersten Teile sind aber auch für solche von grundsätzlicher Bedeutung. So ist das Buch jedem, der sich mit Problemen der Chemie fester Stoffe zu befassen hat, sei es in Wissenschaft oder Praxis, wärmstens zu empfehlen.

W. FEITKNECHT

*Handbuch der präparativen anorganischen Chemie.* 3.–5. Lieferung. Herausgegeben von G. BRAUER. Je 160 Seiten. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1951/1952. Geheftet je DM 21.– (Besprechung der 1. und 2. Lieferung vgl. Chimia 6, 121, 1952).

Die *3. Lieferung* beginnt mit der Fortsetzung des 7., von F. FEHÉR verfaßten Abschnittes, d. h. mit den Verbindungen von Selen und Tellur, von denen besonders die Halogen- und Sauerstoffverbindungen berücksichtigt sind. Wie im ganzen Handbuch, werden bei den einzelnen Nichtmetallen neben den Säuren nur deren Alkalisalze behandelt, während die Salze der übrigen Metalle bei den entsprechenden Metallen zur Sprache kommen. Beim Stickstoff (P. W. SCHENK) werden die Sauerstoffverbindungen und die Derivate des Ammoniaks recht ausführlich behandelt. Der Abschnitt Phosphor (R. KLEMENT) ist weitaus der umfangreichste, umfaßt er doch 60 Seiten und vermittelt einen guten Eindruck über die aktuellen Probleme der Chemie des Phosphors, vor allem auch der verschiedenen Phosphate. Arsen, Antimon und Wismut (P. W. SCHENK) erfahren nur eine knappe, nicht in allen Punkten angemessene Behandlung. Die Lieferung schließt mit einem kurzen Kapitel über die verschiedenen Formen des elementaren Kohlenstoffs (U. HOFMANN).

Die *4. Lieferung* enthält die weiteren Kapitel des Abschnittes über Kohlenstoff, nämlich die Graphitverbindungen (W. RÜDORFF) und flüchtige Kohlenstoffverbindungen (O. GLEMSER).

Die Autoren der ersten beiden Kapitel verbürgen eine angemessene Behandlung dieser besondern und aktuellen Seite der Chemie des Kohlenstoffs. Es folgt der Abschnitt über Silicium (P. W. SCHENK), in dem die flüchtigen Verbindungen eine bevorzugte Behandlung finden. Ähnliches gilt, wenn auch nicht im gleichen Ausmaß, für Zinn und Blei (M. BAUDLER). Bor und seine Verbindungen (H. MENZEL und J. MENZEL) erfreuen sich auf 27 Seiten einer recht ausführlichen Besprechung. Dagegen entsprachen die 21 Seiten über die Verbindungen des Aluminiums (H. BOMMER) wohl kaum dem wissenschaftlichen Interesse und der praktischen Bedeutung dieses Elementes. Die Lieferung schließt mit dem Beginn des 16. Abschnittes Gallium, Indium und Thallium (E. DÖNGES); es kommen noch die wichtigsten Verbindungen des ersten zur Sprache.

Die *5. Lieferung* beginnt mit dem Schluß der Galliumverbindungen und behandelt recht ausführlich die Gewinnung von Indium und Thallium und ihrer Verbindungen. Die Erdalkalimetalle werden von P. EHRLICH, die Alkalimetalle von E. DÖNGES behandelt. Nach dem Abschnitt Kupfer, Silber und Gold (O. GLEMSER und H. SAUER) schließt diese Lieferung mit den ersten Zinkpräparaten des Abschnittes Zink, Cadmium, Quecksilber (F. WAGENKNECHT und R. JUZA).

Bei der Besprechung der zwei ersten Lieferungen des Handbuches wurde hervorgehoben, daß die aktuellen Probleme der anorganischen Chemie besonders betont seien. Dies gilt nicht in gleichem Maße für die in den vorliegenden Lieferungen behandelten metallischen Elemente und ihrer Verbindungen. Die anorganische Chemie hat während Jahrzehnten im Schlepptau der organischen, d. h. der Chemie molekularer Verbindungen gelegen. Heute bricht die Erkenntnis, wenn vielerorts auch nur sehr langsam, durch, daß eine der Hauptaufgaben der anorganischen Chemie die Behandlung der Kristallverbindungen und ihrer Besonderheiten ist, damit sie zur Grundlage einer wissenschaftlichen Materialkunde werden kann. Im großen und ganzen ist in den vorliegenden Lieferungen von dieser Tendenz wenig zu spüren. Die Eigenart der festen Körper, die nach HEDVALL (vgl. vorhergehende Besprechung) dem praktischen Chemiker als wichtigste erscheint, nämlich, daß er nach Art der Herstellung und Vorbehandlung ganz verschiedene Eigenschaften zeigt, müßte in einem Handbuch der anorganischen Chemie eine angemessene Berücksichtigung finden. Stärker berücksichtigt sollten auch Kristallverbindungen höherer Ordnung werden; als Beispiel seien etwa erwähnt die Verbindungen der Zementchemie, die Hydroxysilikate u. a.

W. FEITKNECHT

*Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie.* Von G. JANDER und H. SPANDAU. 5. Auflage. XII + 563 Seiten. Verlag Springer, Berlin 1952. Gebunden DM 19.80. – Der «Jander-Spandau» hat sich schon bei seinem ersten Erscheinen rasch eingeführt und ist zu einem beliebten Lehrbuch der anorganischen Chemie geworden. Er erscheint heute nach gründlicher Überarbeitung in etwas erweiterter fünfter Auflage. Das Buch hat aber seinen ursprünglichen Charakter voll bewahrt. In den ersten Kapiteln wird im Anschluß an die Besprechung einzelner Elemente in die allgemeine Chemie eingeführt und anschließend die einzelnen Gruppen des periodischen Systems besprochen, wobei durch tabellarische Übersichten die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Elementen einer Gruppe hervorgehoben werden. Im letzten Viertel des Buches werden Übersichtskapitel über aktuelle Arbeitsrichtungen und Stoffklassen der anorganischen Chemie gegeben, nämlich: Physikalische Untersuchungsmethoden als Hilfsmittel der anorganischen Chemie; Katalyse; Komplexverbindungen und Koordinationslehre; Die Hydride; Intermetallische Verbindungen; Der kolloide Verteilungszustand der Materie; Die Chemie der Hydrolyse; Oxydhydrate und Hydroxyde; Reaktionen im festen Aggregatzustand; Wasserähnliche anorganische Lösungsmittel. – Im allgemeinen Teil tritt das, was man die thermodynamische Betrachtungsweise bezeichnen kann, in den Vordergrund, während die Behandlung der strukturellen Probleme etwas zu kurz kommt. Wohl werden im Kapitel «Das periodische System» der Atombau und die chemische Bindung kurz erörtert, es fehlt aber eine entsprechende Behandlung des Molekül- und Kristallbaus. Auch bei der Erörterung der einzelnen Elemente und Verbindungen tritt die strukturelle Seite in den Hintergrund. – In den Übersichtskapiteln über aktuelle Stoffklassen und Arbeitsrichtungen mußte eine Auswahl getroffen werden. Im großen und ganzen ist sie eine glückliche, obschon auch hier wiederum die strukturelle Seite etwas zu kurz kommt. Neben den behandelten Stoffklassen existieren noch andere ebenso aktuelle. So werden z. B. die Hydrolyse und die Hydrolyseprodukte zweiwertiger Metalle vollständig verschwiegen, obschon sie zweifellos nicht unwichtiger sind als bei drei- und mehrwertigen. – Trotz diesen Einschränkungen wird der «Jander-Spandau» auch fürderhin einen wichtigen Platz als Lehrmittel für die Einführung in die anorganische Chemie einnehmen.

W. FEITKNECHT

*Molybdenum Compounds.* Their Chemistry and Technology. By D. H. KILLEFFER and A. LINZ. With a Special Chapter on the Structural Chemistry of Molybdenum by L. PAULING. XIV + 407 Seiten. Interscience Publishers, New York und London 1952. Gebunden $ 10.50. – Die Chemie der einzelnen Elemente findet in den Handbüchern, wie dem «Gmelin», eine vollständige Behandlung, nur enthalten diese Handbücher, ohne kritische Sichtung, alles was publiziert wurde, Wichtiges und Unwichtiges, Wahres und Falsches. Deshalb sind für den Interessenten monographische Darstellungen, die das Korn von der Spreu gesondert haben und so ein geschlossenes Bild von der Chemie eines Elementes und seiner Besonderheiten zu geben vermögen, sehr erwünscht. Eine solche Darstellung der Chemie des Molybdäns gibt das vom «Chemical Consultant» und vom Vizepräsidenten der «Chimax Molybdenum Company» geschriebene Buch. Die Metallurgie des Molybdäns und seiner Legierungen wird nicht behandelt. Nach einem kurzen Abschnitt über das Vorkommen und einer Zusammenstellung der Eigenschaften des elementaren Molybdäns folgen Kapitel über die Verbindungen (Oxyde, Sulfide, Halogenide, komplexe Verbindungen), über Molybdän in Lebensvorgängen, analytische Chemie des Molybdäns und Anwendung des Molybdäns in Pigmentfarben und anderen Verbindungen. Der Abschnitt von PAULING über die Strukturchemie des Molybdäns ist von allgemeinerer, über die speziellen Probleme der Chemie des Molybdäns hinausreichender Bedeutung. Im letzten Kapitel kommen die Molybdänkatalysatoren zur Sprache. Einer kurzen textlichen Übersicht von 3 Seiten folgt die Bibliographie, die 195 Seiten umfaßt und auch die gesamte Patentliteratur enthält. Das Buch ist deshalb vor allem auch für den an der Katalyse organischer Reaktionen (Oxydationsreduktionsreaktionen, Hydrierungen) Interessierten wertvoll.

W. FEITKNECHT

*Chemische Textilfasern, Filme und Folien.* Herausgegeben von R. PUMMERER. Lieferung 4. 144 Seiten. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1952. Geheftet DM 20.–. – Nach Abschluß der Besprechung von Kunstfasern aus dem Essigsäureester der Cellulose wird in der vorliegenden Lieferung auf die Alginatfasern und die chemischen Fasern aus Eiweißmaterial eingegangen. Anschließend an diese werden auch Fäden und Schläuche aus Hautabfällen (Leimleder) besprochen. Sodann wird mit den vollsynthetischen Fasern begonnen, von denen in dieser Lieferung die Polyvinylchlorid-, Polyacrylnitril-, Polyäthylenterephtalat- und Polyurethanfasern behandelt werden und das Kapitel über Polyvinylalkoholfasern angeschnitten wird.

CH. SCHWEIZER

*«Die Farbe»*, eine neue Zeitschrift für alle Zweige der Farbenlehre und ihre Anwendung, erscheint im Verlag für angewandte Wissenschaften GmbH., Rheinstraße 79, Wiesbaden.

## Extraits Referate Relazioni

(Dr. Ch. Schweizer zeichnet in dieser Rubrik mit C. S.)

### Allgemeine anorganische Industrien
### Industries inorganiques générales

661.5... *Ammoniumnitratgewinnung durch kontinuierliche Vakuumkristallisation.* W. C. Saeman u. a., Ind. Eng. Chem. *44*, 1912–5 (1952). – Die Gewinnung des Ammoniumnitrates durch Neutralisieren der Salpetersäure mit Ammoniak, Abscheiden der aus Eisen- und Aluminiumhydroxyd bestehenden und die Kristallisation beeinträchtigenden Verunreinigungen, Eindampfen der Ammoniumnitratlösung, Kristallisation im Vakuum, Trocknen und Abfüllen kann in kontinuierlicher Weise vorgenommen werden. Dadurch werden sowohl die Kosten als auch die Möglichkeiten für zufällige Abweichungen herabgesetzt. Es ist wahrscheinlich, daß mit in modernen Betrieben erzeugter Salpetersäure die Vorreinigung der rohen Ammoniumnitratlösung überflüssig wird. C. S.

661.86... *Zur Chemie des Kryoliths.* F. Vogel, Chemiker-Ztg. 75, 603–7 (1951). – Die Al-Industrie benötigt laufend bedeutende Mengen Kryolith (oder ähnlich zusammengesetzte Na-Al-Fluoride), die mit Rücksicht auf die schwindenden Vorkommen von Grönland größtenteils künstlich – z. T. in betriebseigenen Anlagen – aus Fluorit hergestellt werden müssen. Im Mittelpunkt steht der Aufschluß von $SiO_2$-reichem Rohfluorit mit heißer konzentrierter $AlCl_3$-Lösung, wobei ein Al-Chlorid-Fluorid-Gemisch entsteht, das mit Kalkmilch in ein basisches Al-Fluorid übergeführt und anschließend durch Rösten in reines $Al_2O_3$ und reines HF gespalten wird. Die anfallende $CaCl_2$-Lauge ist kaum verwertbar; denkbar wäre indessen eine Verwendung zum Aufschluß von Al-Silikat im Hinblick auf eine Herstellung von technisch wichtigem wasserfreiem $AlCl_3$. Für die umfangreichen $CaSO_4$-Halden der Flußsäureindustrie besteht bisher keine wirtschaftliche Verwertungsmöglichkeit.
A. Koller

### Metallurgie / Métallurgie

669.1... *Erfahrungen aus der Pulvermetallurgie.* A. J. Langhammer, Angew. Chem. *64*, 484 (1952). – Einer der größten Vorteile der Pulvermetallurgie liegt im Wegfall der spanabhebenden Bearbeitung. Zur Amortisation der Formen ist aber eine hohe Auflage der zu formenden Gegenstände notwendig. Die Zeiteinsparung bei der Herstellung hält die relativen Kosten niedrig. C. S.

669.24/.29... *Korrosionsbeständigkeit von Titan, Zirkon und rostfreiem Stahl.* L. B. Golden u. a., Ind. Eng. Chem. *44*, 1939–9 (1952). – Weder Titan noch Zirkon sind vollkommen korrosionsbeständig gegen alle Mineralsäuren und anorganischen Chloride. Gegen alle Konzentrationen von Salpetersäure erwiesen sich sowohl Titan, Zirkon und ein Chrom(20)-Nickel(29)-Stahl als sehr beständig. Sowohl Titan als auch rostfreier Stahl widerstehen anorganischen Säuregemischen besser als Zirkon. Dagegen ist von diesen drei Werkstoffen nur das Zirkon vollkommen widerstandsfähig gegen Salzsäurelösungen. Titan widersteht vollkommen einer wassergesättigten Chloratmosphäre, während Zirkon und rostfreier Stahl von einer solchen stark angegriffen werden. Titan zeichnet sich vor den beiden anderen Metallen durch große Beständigkeit gegen Schwermetalllösungen aus. Von Alkali- und Erdalkalichloridlösungen werden Titan und Zirkon nicht angegriffen, während rostfreier Stahl von diesen angefressen werden kann. Von Hypochloritlösungen wird Titan nicht angegriffen, während Zirkon etwas brüchig und rostfreier Stahl stark angefressen wird. C. S.

669.27/.28... *Höchsttemperaturbeständige Werkstoffe durch Silicieren von Wolfram und Molybdän.* E. Fitzer, Angew. Chem. *64*, 482 (1952). – Durch Legieren mit Silicium können Wolfram und Molybdän höchsttemperaturbeständig gegen Oxydation gemacht werden, und zwar Wolfram bis über 2000° und Molybdän bis etwa 1800°. Technisch verwertbar erscheinen derartige Silicide als dünne Oberflächenschutzschichten aus Wolfram- und Molybdängrundwerkstoff oder als pulvermetallurgisch hergestellte Vollegierungen. C. S.

669.71... *Über Organo-Aluminiumverbindungen und ihre Anwendung zur elektrolytischen Aluminiumabscheidung.* W. Menzel, Z. anorg. allg. Chem. *269*, 52–66 (1952). – Elektrolyte, die zur Aluminiumabscheidung geeignet sind, enthalten aluminiumorganische Verbindungen (Alkyl- oder Aryl-Al-Halogenide). Es werden die Herstellung einiger solcher Elektrolysierbäder, ihre Analyse und ihre elektrischen Eigenschaften beschrieben: Al-Triäthyl + $AlCl_3$ in Xylol, Al-Triphenyl + $AlCl_3$ in Xylol, Xylol + $AlCl_3$, Al + Xylol + HCl. Diese Produkte enthalten die Verbindung $(R \cdot AlCl_2)_2 \cdot C_8H_{10}$. H. Keller

669.71... *Grundsätzliches zum Chlor-Stickstoff-Raffinationsverfahren.* W. Dautzenberg, Erzmetall *5*, 308–10 (1952). – Brauchbare Verbesserungen an Raffinationsapparaten müssen den Wirkungsmechanismus der Chlor-Stickstoff-Raffination berücksichtigen. Metallische Verunreinigungen (Mg, Ca, Na) in der Al-Schmelze werden durch Chlor in ihre Chloride übergeführt und steigen als Salzschlacke auf. Das Chlor reagiert aber auch mit dem Al unter Bildung von $AlCl_3$-Dampf. Dieser Dampf nimmt beim Aufsteigen die unlöslichen, nichtmetallischen Verunreinigungen (vor allem Al-Oxyd) mit, und zwar besser als Chlor- oder Stickstoffgas. Die Entfernung erfolgt in allen Fällen auf physikalischem Wege, das Al-Oxyd reagiert nicht chemisch. Die $AlCl_3$-Bildung ist exotherm, nach einer gewissen Zeit wird deshalb die Schmelze durch gleichzeitiges Einleiten von Stickstoff gekühlt. Zum Schluß wird das vom Al absorbierte Chlor und andere Gase mit Stickstoff ausgeblasen.
H. Keller

669.71... *Reinigen von Aluminiumschmelzen mit Chlorgas in der Gießerei.* W. Büchen, Gießerei *39*, 491–8 (1952). – Es werden die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Chlorierung von Al-Schmelzen und ihre Raffinationswirkungen, Apparatur, Durchführung und Sicherheitsmaßnahmen beschrieben. Beim Einleiten von Chlor bildet sich auf Grund der Wärmetönungen und des höheren Dampfdruckes des Mg zuerst flüssiges $MgCl_2$, welches aufsteigt und dabei reinigend wirkt (Flotation) und chemisch Wasserstoff entfernt unter Bildung von HCl. Bei einem Gehalt von weniger als 0,3 % Mg (750°) entsteht dann gasförmiges Al-Chlorid ($AlCl_3$ eventuell $Al_2Cl_6$, AlCl), das auch wieder durch Adsorption und als Spülgas reinigend wirkt. Das Al-Chlorid verdampft nur langsam, die letzten Reste werden deshalb mit Stickstoff ausgeblasen. Eine Nitridbildung tritt dabei erst über 800° auf. Als Begasungsrohre sind Graphit- und vor allem Quarzglasrohre geeignet, die nur sehr wenig vom flüssigen Al angegriffen werden. H. Keller

669.71... *Verbindungen von Leichtmetall.* H. W. Faisst und O. Günther, Leichtmetall *4*, 1–37 (1952). – Im vorliegenden Heft wird eine Übersicht über alle Arten des konstruktiven Verbindens von Leichtmetall gegeben. Die Methoden wurden dabei nach der Art der nutzbar gemachten Kräfte unterteilt. Beim einfachen Zusammenfügen mit Stiften oder mit ineinandergreifenden Formen entstehen leicht zu lösende Scharnier- und Gelenkverbindungen (Rolladen, Wandverkleidungen). – Verbindungen durch Klemmen erfolgen im elastischen oder plastischen Bereich (Cookson-Klemmverbindung, Furalbänder, Quetschen, Falzen, Steppen [Heften], Schraubverbindungen und Nieten [Vollniet, Hohlniet, Sprengniet]), die ausführlich beschrieben werden. – Zu den Verbindungen, die auf Adhäsion beruhen, gehört das Kleben (Redux, Araldit, Des-

mocoll). Beim Weichlöten muß die Oxydhaut entfernt werden, was mechanisch, chemisch oder mit Ultraschall geschieht. – Bei der großen Gruppe des Schweißens erfolgt die Haftung durch Diffusion; das Metall an den Verbindungsstellen kommt zum Schmelzen, ausgenommen beim Hartlöten (Plattierlöten, Ofen-, Flammen-, Tauchlöten). Vielseitig sind die Ausführungsformen beim Schmelzschweißen: Autogenschweißung, Lichtbogenschweißung mit Metall- oder Kohleelektroden, mit oder ohne Schutzgas (Arcatom, Argonarc, Aircomatic, Sigma, WEIBEL). Beim Preßschweißen wird gleichzeitig Druck angewendet (Alutherm-Stumpfschweißung, autogene Preßschweißung, Hammerschweißung). Bei der elektrischen Widerstandsschweißung wird die nötige Wärme durch den Widerstand an der Verbindungsstelle erzeugt (Punkt-, Nahtschweißen, verschiedene Apparate). Eine Abart ist das Stauch-(Stumpf-) Schweißen und das Abbrennschweißen. H. KELLER

669.71... *Über die Glanzeloxierung von Aluminium.* W. HELLING und H. NEUNZIG, Aluminium (Düsseldorf) *28*, 289–95 (1952). – Auf dem Gebiet der chemischen Nachbehandlung von Al sind in den letzten Jahren beachtliche Fortschritte erzielt worden. So wird z. B. durch kurzzeitiges Eintauchen in eine wäßrige Salpetersäure-Ammoniumbifluorid-Lösung von 40–60° (VAW-Verfahren) auf Reinst-Al 99,99 % oder daraus unter Zusatz von bis zu 2 % Mg hergestellten Sonderlegierungen mit homogenem Gefüge eine Hochglanzpolitur erreicht und anschließend durch anodische Oxydation haltbar und widerstandsfähig gemacht. Bei Rein-Al 99,8 oder 99,5 % ist die Glänzwirkung weniger gut. Bereits Spuren von Fe oder Ti beeinträchtigen das Reflexionsvermögen chemisch polierter Oberflächen, besonders weil deren Korrosionsbeständigkeit erst in Verbindung mit der anodischen Oxydation erreicht wird und die Oxydschicht mit sinkendem Reinheitsgrad trübe werden. A. KELLER

669.71... *Kontinuierliche Anodisierung und Lackierung von Aluminium-Bändern.* Metal Ind. *81*, 208–11 (1952). – Die Nordisk Aluminiumindustri A/S entwickelte in Homestrand (Norwegen) eine kontinuierliche Anodisierungs- und Lackierungsanlage für 50 cm breite und 0,35 mm dicke Bänder, die mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min arbeitet. Die Anlage ist zweistöckig und besteht aus Umrollstation, Presse zum Verbinden zweier Bänder, Stromzuführungsrolle aus Messing, Anodisiertank (Schwefelsäure, dient gleichzeitig zur Reinigung des Bandes), Waschtank, Trockenofen (210–240°), Kühltrommeln aus Al, Lackierwalzen und Einbrennofen (230–350°). Behandelt wird Rein-Al und eine Al-Mg-Legierung, die in der Konservendosenindustrie verwendet werden. H. KELLER

669.71... *Mit Kupfer plattiertes Aluminium.* Metal Ind. *81*, 163–5 (1952). – Mit Cu plattiertes Al (Cupal) wird mit einem kombinierten Schweiß- und Warmwalzprozeß hergestellt, durch den Aluminium einseitig oder beidseitig mit Elektrolytkupfer verbunden wird. Die Dicke einer noch dichten Cu-Schicht beträgt min. 0,025 mm. Biege- und Tiefziharbeiten können wie beim Cu oder Al ausgeführt werden und das Zerspanen geschieht mit den gleichen Werkzeugen wie beim Al. Cupal darf nicht zu lange und nicht über 400° geglüht werden, da sonst eine Zwischenschicht entsteht, die die Eigenschaften stark verändert. Cupal wird vor allem in der Elektrotechnik verwendet, da z. B. in der Hochfrequenztechnik die Leitfähigkeit des Cupal fast diejenige von massivem Cu erreicht. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind Wärmeaustauscher und tiefgezogene Gefäße für den Haushalt, die auch auf der Cu-Seite versilbert werden können. H. KELLER

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

667.1... *Polymerisations-Kunststoffe, insbesondere der Acrylreihe, für die Textilindustrie.* O. ALDRECHT, Textil-Rdsch. 7, 401–11 (1952). – Unter den Polymerisationskunststoffen haben die Acrylharze für die Textilindustrie den besonderen Vorteil der einfachen Anwendungsweise sowie der Licht- und der Alterungsbeständigkeit. Bei der Anwendung von Kunstharzemulsionen kann man darauf ausgehen, nur den Einzelfaden der Textilien mit einem Kunstharzfilm zu umhüllen, ohne die Luftdurchlässigkeit des Gewebes zu beeinträchtigen (Appretur). Man kann aber auch einen zusammenhängenden, luftundurchlässigen Film von geeigneten Kunstharzen auf der Gewebeunterlage erzeugen (Beschichten). Acrylharzemulsionen bieten auch als Bindemittel für Farbpigmente nach dem FOULARD- oder Druckverfahren sehr viele neue Anwendungsmöglichkeiten. C.S.

662.71... + 676.1... *Das Problem der wirtschaftlichen Verwertung der Sulfitablauge.* G.C.I., Ind. Eng. Chem. *44*, Nr. 8, 17A (1952). – Auch heute besteht noch keine Aussicht nach einer wirtschaftlichen Gesamtlösung der Sulfitablaugefrage. Von der Verwertung der Gesamtlauge zum Staubbinden auf Straßen sowie durch Eindampfen, Verbrennen und Brikettieren scheint die am meisten versprechende Lösung der Sulfitablaugeverwertung überhaupt das Eindampfen und Verbrennen zu sein. Im Versuchsstadium befinden sich noch die Verwendung in der Landwirtschaft, sowie als Klebe- und als Dispergiermittel. Die Vergärung des Hexoseanteils zu Alkohol wird zwar technisch durchgeführt, doch scheint dieses Verfahren wenigstens in den USA mit synthetischem und sogar mit dem auf die bisherige Weise hergestellten Gärungsalkohol nicht konkurrenzfähig zu sein. Möglichkeiten auf lange Sicht bieten vielleicht gasförmige Brennstoffe, Zwischenprodukte für Kunststoffe und Rohmaterialien für synthetischen Kautschuk. Die mit den nicht vergär-, aber assimilierbaren Pentosen gezüchteten Torulahefen könnten vielleicht außer als Nährhefe auch als organisch-chemisches Rohmaterial in Betracht kommen. Aus dem Ligninanteil läßt sich bekanntlich Vanillin gewinnen, doch ist bei den heutigen Preisen dessen Absatz viel zu gering, um eine Gesamtlösung zu bieten. Vanillinsäurederivate sollen spezifische fungizide und bakterizide Eigenschaften haben. Niedrige Produktionskosten könnten vielleicht einen Weg vom Lignin zu neuen Kunstharzen und Kunstfasern öffnen. Die Wiedergewinnung des Schwefeldioxydes dürfte vielleicht in Zeiten des Schwefelmangels eine gewisse Bedeutung haben. Sonst scheint aber für die Wiedergewinnung der zum Holzaufschluß verwendeten Chemikalien kaum ein Bedürfnis zu bestehen, da diese Chemikalien äußerst billig zu haben sind. C.S.

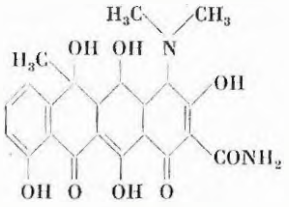
662.71... + 676.1... *Neue Wege der Sulfitablaugenverwertung.* TH. KLEINERT, Angew. Chem. *64*, 515 (1952). – Wesentlich geringer als bei Eindampfung der Ablauge ist der apparative Aufwand bei der Abscheidung des Lignins aus Sulfitablauge durch Ausfällen mit Kalk bei 140–150°, wobei auch zwei Drittel des Schwefels als Calciumsulfat ausfallen. Auch der Wärmeaufwand ist nicht hoch, da die Ablauge mit etwa 100° anfällt und die hineingesteckte Wärme zur Alkoholdestillation wieder verwendet werden kann. Die Fällungsprodukte bilden ein Düngemittel und wirken als basenaustauschende Kolloide, wenn sie vorher mit Säuren aktiviert werden. Dabei kann Schwefeldioxyd gewonnen werden. Zum Aktivieren wird vorteilhaft Salpetersäure genommen, da dann das entstehende Calciumnitrat zusammen mit den organischen Kalksalzen verwendet werden kann. C.S.

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

615.32... *Nebenwirkungen des Succus liquiritiae.* F.E. REVERS, Ned. Tschr. Geneesk. 120 (1951): nach Schweiz. med. Wschr. *82*, 930 (1952). – Süßholz wurde zur Behandlung von Magengeschwüren vorgeschlagen. Bei manchen Patienten zeigten sich aber Ödembildung und Kopfschmerzen als Neben-

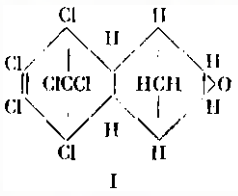
erscheinungen. Diese werden durch Glycyrrhinsäure, den Süßstoff des Süßholzes, hervorgerufen. C.S.

615.37... *Die Struktur des Terramycins.* F. A. HOCHSTEIN u.a., J. Amer. Chem. Soc. *74*, 3708 (1952); nach Angew. Chem. *64*, 571 (1952). – Terramycin hat folgende Konstitutionsformel:

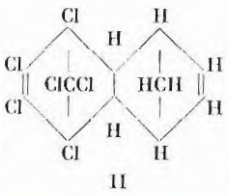


Die technische Synthese dürfte wohl zunächst recht schwierig sein. C.S.

615.77... *Dieldrin und Aldrin.* E. GÜNTHART, Neue Zürcher Ztg. Nr. 2137, 1.10.1952. – Zwei neue insektizide Wirkstoffe sind das «Dieldrin» (I) und das ihm nahe verwandte «Aldrin» (II). Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß schon sehr kleine Mengen des Wirkstoffes eine gute Wirkung erzeugen. In der fachgemäßen praktischen Anwendung sind sie ebenso ungefährlich wie andere chlorierte Kohlenwasserstoffinsektizide und



I



II

bedeutend weniger giftig als Arsen- oder Phosphorsäureinsektizide. Dieldrinpräparate zeichnen sich durch lange Wirksamkeitsdauer z. B. gegen Kartoffelkäfer, Stallfliegen und Mücken aus. In andern Ländern haben sich Dieldrinmittel auch gegen Rüsselkäfer und weitere spezielle Schädlinge an Baumwolle, an jungen Früchten oder bei jungen Futterpflanzen bewährt. Aldrin besitzt eine weniger lang anhaltende Wirksamkeit und wird besonders gegen Heuschrecken und Wurzelschädlinge an verschiedenen Kulturen bevorzugt, eignet sich aber auch gegen gewisse Baumwollschädlinge. C.S.

## Kautschuk und Kunststoffe
## Caoutchouc et autres matières plastiques

66.017... *Anwendungen von Kunststoffen im Rohrleitungs- und Apparatebau.* H. SAECHTLING, Chem.-Ing.-Techn. *24*, 537–44 (1952). – Die Anwendung von Kunststoffen im chemischen Apparatebau hat in den letzten Jahren ständig an Bedeutung zugenommen. Neben mechanischen und thermischen Eigenschaften sind hier insbesondere die chemische Beständigkeit von Bedeutung. Diese Korrosionsbeständigkeit erreicht bei verschiedenen Kunstharzen diejenige der besten metallischen und keramischen Werkstoffe des Apparatebaues und übertrifft sie sogar in bezug auf einzelne Chemikalien. Einschränkungen der Anwendbarkeit sind dadurch gegeben, daß die meisten Kunststoffe schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen – vielfach sogar unter 100°C – erweichen oder auch andere Veränderungen erleiden. Durch höhere Temperaturstandfestigkeit zeichnen sich allerdings die fluorhaltigen thermoplastischen Kunststoffe aus, deren Verarbeitung aber bisher noch Schwierigkeiten macht und die vorläufig nur in geringen Mengen zur Verfügung stehen. Eine gewisse Erhöhung der Temperaturstandfestigkeit kann vielleicht auch durch Zusatz von Polyvinylidenchlorid erzielt werden. C.S.

679.57... *Über Fluorkunststoffe.* O. HORN und W. STARCK, Angew. Chem. *64*, 533–6 (1952). – Die Polymerisation von Tetrafluoräthylen bzw. Trifluorchloräthylen gelingt unter Druck bei Sauerstoffausschluß durch Peroxydkatalyse. Läßt man die Polymerisation des Trifluorchloräthylens in Gegenwart von Kettenabbrechern, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, ablaufen, so erhält man flüssige bis wachsartige, sogenannte telomere Produkte. C.S.

679.57... *Polytrifluorchloräthylen im chemischen Apparatebau.* G. SCHULZ, Chem.-Ing.-Techn. *24*, 544–5 (1952). – In der früher in der Kunststoffpraxis nicht gekannten Beständigkeit gegen aggressive Flüssigkeiten, Gase und höhere Temperaturen ist das Polytetrafluoräthylen infolge der völligen Absättigung der Valenzen durch Fluor dem noch mit einem Chloratom im einzelnen Molekülglied besetzten Polytrifluorchloräthylen etwas überlegen. Demgegenüber bereitet aber die praktische Verarbeitung des Polytetrafluoräthylens technisch größere Schwierigkeiten als die des Polytrifluorchloräthylens. Analog den hohen Beständigkeiten erfordern beide Produkte technisch hochentwickelte Verformungsmethoden. Während Polytetrafluoräthylen nur durch Verpressen bei Raumtemperatur unter Druck und anschließendem Sintern beim Erweichungspunkt verformt werden kann, läßt sich das Polytrifluorchlorid nach den üblichen thermoplastischen Verfahren verarbeiten, wenn man Temperaturen von 240–280°C und Drucke von 25 bis 150 kg/cm² anwendet. Die Hauptanwendungen dieses Kunststoffes dürften bei Apparaturen für Reaktionen mit aggressiven Gasen und Flüssigkeiten liegen, vor allem, wenn diese Beanspruchungen bei höherer Temperatur stattfinden. C.S.

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

663.1... *Kontinuierliche Sterilisation von Nährböden für mikrobiologische Verfahren.* V. F. PFEIFFER und CH. VOJNOVICH, Ind. Eng. Chem. *44*, 1940–6 (1952). – Das periodisch arbeitende Verfahren zur Sterilisation der Nährböden für mikrobiologische Zwecke mit Dampf wird durch kontinuierliche Arbeitsweisen, namentlich bei Anlage neuer Betriebe, ersetzt. Damit wird die Zeit abgekürzt, wodurch die Zerstörung von Wachstumsfaktoren und Nährstoffen möglichst weitgehend verhindert wird. Ferner ist gleichzeitig die Regelmäßigkeit erhöht und auch die Sterilität der Apparatur gesichert. Die kontinuierliche Sterilisation erfolgt in horizontalen oder vertikalen Röhren. C.S.

## Nouveaux brevets suisses  Neue Schweizer Patente  Nuovi brevetti svizzeri

### Farbstoffe

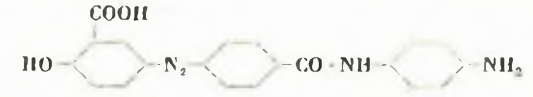
A. Azofarbstoffe

*1. Beizenfarbstoffe*

a) Für Baumwolle

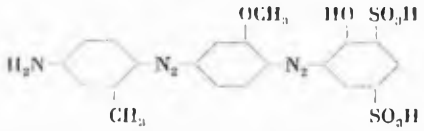
*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**280184** (49). Kuppeln von 1,3-Dioxybenzol einerseits mit diazotiertem 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäureamid und anderseits mit der Diazoverbindung der Formel



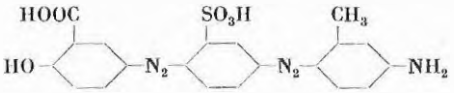
Auf Baumwolle nachgekupfert licht- und naßechte braune Töne.

**280185** (49). Der Farbstoff, erhältlich durch Kondensation von 1 Mol 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure mit 2 Mol der Verbindung der Formel



wird derart gekupfert, daß der entsprechende Bis-(o,o')-dioxyazokupferkomplex entsteht. – Auf Baumwolle lichtechte braunviolette Töne.

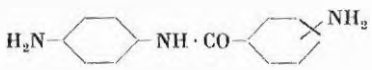
**280477** (50). Kondensation von 1 Mol Cyanurhalogenid mit 2 Mol des Farbstoffes der Formel



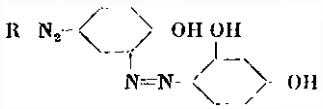
und 1 Mol Anilin. – Nachgekupfert wasch- und lichtechte rotorange Töne.

*J. R. Geigy AG., Basel:*

**282092** (49). Kupferbare braune Cellulosefarbstoffe. Aus 1 Mol des tetrazotierten Diamins der Formel



1 Mol des Disazofarbstoffes der Formel



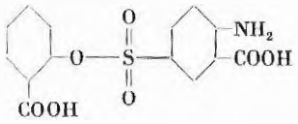
R = Benzol- oder Naphtalinrest

und 1 Mol 3-Methyl-5-pyrazolon.

b) Für Wolle

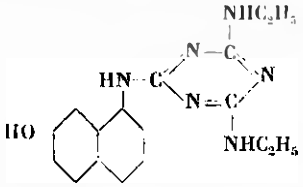
*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**281132** (49). Aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und der Diazoverbindung des Amins der Formel



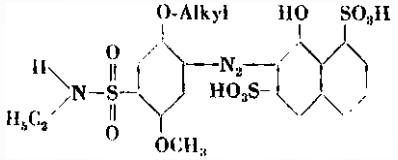
Nachchromiert oder im Einbadchromierverfahren echte braunstichig gelbe Töne.

**281133** (49). Aus diazotierter 4-Nitro-2-amino-1-oxy-benzol-6-sulfonsäure und der Verbindung der Formel



Nachchromiert oder im Einbadchromierverfahren echte Grüntöne.

**282734** (49). Einwirkung chromabgebender Mittel auf einen Farbstoff der Formel

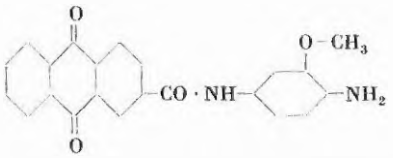


unter Bedingungen, bei denen eine Abspaltung der Alkylgruppe des in o-Stellung zur Azogruppe befindlichen o-Alkylrestes stattfindet. Reine blaue Töne, bei Kunst- und Tageslicht gleich.

*2. Entwicklerfarbstoffe*

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**283426** (49). Kupplung des diazotierten Leukoschwefelsäureesters der Verbindung der Formel

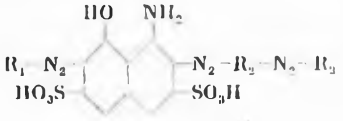


mit 1-(2'-Oxy-3'-naphtoylamino)-2-methoxybenzol. Auf Baumwolle gedruckt und mit Nitrit und Säure entwickelt satte, koch-, chlor- und lichtechte Bordeauxtöne.

*3. Lederfarbstoffe*

*J. R. Geigy AG., Basel:*

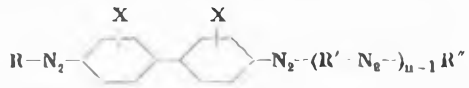
**280838** (49). Chromleder tiefblau färbende Trisazofarbstoffe der Formel



Durch Einwirkung von 1 Mol einer tetrazotierten 4,4'-Diaminodiphenylverbindung, welche weder $SO_3H$-Gruppen noch zur Metallkomplexbildung geeignete Gruppen enthält ($R_2$), in saurem Medium auf 1 Mol H-Säure, alkalische Kupplung der Diazomonoazoverbindung mit 1 Mol einer wasserlöslich machende Gruppen enthaltenden Diazoverbindung der Benzol- oder Naphtalinreihe ($R_1$) und Vereinigung mit 1 Mol einer in 4-Stellung kuppelnden, $SO_3H$-Gruppen freien 1-Aminonaphtalin-Kupplungskomponente ($R_3$).

*General Aniline & Film Corporation, New York:*

**282386** (P 48). Substantive Lederfarbstoffe der Formel



worin bedeuten:

R = Radikal einer auxochrome Gruppen enthaltenden Kupplungskomponente
R' = Radikal einer eine diazotierbare Aminogruppe tragenden Kupplungskomponente
R'' = desaminiertes Radikal einer Verbindung der Benzol- oder Naphtalinreihe
n = 1 oder 2
X = H, $CH_3$, $OCH_3$ oder $SO_3H$.

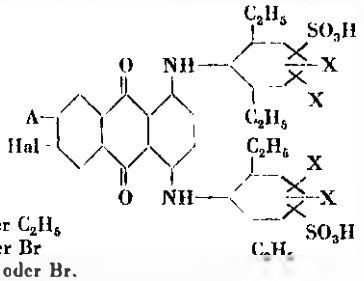
Substantive Lederfarbstoffe.

## B. Anthrachinonfarbstoffe

*1. Saure Wollfarbstoffe*

*Sandoz AG., Basel:*

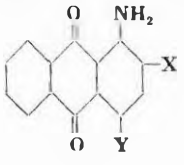
**281757** (50). Farbstoffe der Formel



X = H oder $C_2H_5$
Hal = Cl oder Br
A = H, Cl oder Br.

Für Wolle, Seide und Nylon. Gute Abendfarbe.

**282093** (48). Der Anthrachinonwalkfarbstoff der Formel



X = Cl, Br oder $HSO_3$
Y = Cl oder Br

wird mit p-Amino-bicyclohexyl kondensiert und das Kondensationsprodukt, wenn X Chlor oder Brom ist, mit Sulfit behandelt.

*2. Küpenfarbstoffe*

a) Acylaminoanthrachinone

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**280186** (49). Aus 1 Mol 1,8-Dibenzoylamino-4,5-diamino-anthrachinon und 2 Mol 2-Halogenanthrachinon. – Auf Baumwolle echtes blaustichiges Olivegrün.

**280187** (48). Aus 2 Mol 1-Amino-5-(o-fluor-benzoylamino)-anthrachinon und 1 Mol eines den Isophtaloylrest abgebenden Mittels. – Echte reingelbe Töne auf Baumwolle.

**280188** (48). Einführen des p-Chlorbenzoylrestes in die 4-Stellung von 1,4-Diamino-2-benzoylanthrachinon. – Auf Baumwolle lichtechte rötlichblaue Töne.

b) Andere Ringsysteme

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**280839** (49). Kondensation von 1,8-Dihalogenanthrachinon mit 4-Aminoanthrachinon-2,1(N)-benzoacridon und 1-Amino-4-(p-[N-dimethyl]-sulfonsäureamid)-benzoylamino-anthrachinon. – Graue Töne auf Baumwolle.

**281440** (49). Chinazolinfarbstoff. 3-Cyan-2-cinnamoyl-amino-anthrachinon wird mit Phosphorpentachlorid in das entsprechende Chinazolinderivat übergeführt und dieses mit 4-Aminoanthrachinon-2,1-(N)-benzoacridon umgesetzt. – Auf Baumwolle echte grüne Töne.

*General Aniline & Film Corporation, New York:*

**281439** (P 48). Perylenfarbstoffe aus einer Perylentetracarbonsäure und einem Arylamin. Die Umsetzung erfolgt durch Erwärmen in Gegenwart von Wasser als Verdünnungsmittel.

*Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen:*

**281441** (P 48 und 49). Pyranthronfarbstoff. Aus 1 Mol Dibrompyranthron und 1 Mol 1-Aminoanthrachinon-2-aldehyd, durch Erhitzen in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und einer Cerverbindung. – Auf Baumwolle echte rotbraune Töne.

C. Andere Farbstoffe

*Phtalocyanine*

*Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

**280478** (49). Dispergierbare Zinkphtalocyanine. Man vermahlt Rohzinkphtalocyanin zunächst mit durch Lösungsmittel entfernbaren Mahlsubstraten in Abwesenheit von Wasser bis zur Bildung eines farbstarken Pigmentes und wäscht hierauf das Mahlsubstrat mit einem Lösungsmittel aus.

**282388** (50). Farbstarkes metallfreies Phtalocyanin der $\beta$-Form, durch Vermahlen von Rohphtalocyanin mit Mahlsubstraten. Man mahlt in Gegenwart organischer, zwischen 0 und 200°C siedender, wasserfreier Lösungsmittel, in solchen Mengen, daß die Mischung von Farbstoff, Mahlsubstrat und Lösemittel den Charakter eines Pulvers behält. Zuletzt wird das Mahlsubstrat herausgelöst.

*Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:*

**282387** (P 48). Aus der Küpe färbbare Farbstoffmischung, bestehend aus Kobaltphtalocyaninen, welche Substituenten enthalten, die dem Farbstoff eine gegenüber unsubstituiertem Kobaltphtalocyanin erhöhte Hydrophilität verleihen, und Kobaltphtalocyaninen, welche keine die Hydrophilität erhöhende Substituenten enthalten.

*American Cyanamid Company, New York:*

**282735** (P 43 und 44). Fein verteiltes, stark färbendes, halogenfreies Phtalocyaninpigment. Kristalle, größer als 2 $\mu$, werden mit einem Hilfsmittel trocken zerkleinert und hierauf mit einer organischen Flüssigkeit behandelt.

Pigmente und Luminophore

*Egyesült Izzólampa és Villamossági Részvénytársaság, Ujpest:*

**280189** (P 48). Fluoreszierender Leuchtstoff. Enthält ein basisches Salz eines Metalls der zweiten Gruppe des periodischen Systems und mindestens zwei Aktivatoren, wovon einer Mangan oder eine Manganverbindung ist. Für Leuchtröhren, Kathodenstrahlröhren usw.

*Titangesellschaft m.b.H., Leverkusen:*

**281134** (50). Herstellung von Rutilpigment durch Hydrolyse einer Titansulfatlösung und Glühen des Hydrolysats. Man erhitzt die Lösung derart, daß kein Wasser eingebracht wird, hydrolysiert mit einer Wasser enthaltenden Flüssigkeit und glüht bei 700–950°C.

*Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle:*

**282094** (50). Herstellung anorganischer Oxydpigmente. Saure, aus flüchtigen Chloriden erhaltene fein verteilte Oxyde werden mit einer alkalisch reagierenden oxydischen Verbindung der Erdalkalimetalle trocken gemischt, angefeuchtet und wieder getrocknet.

Kunstseide

*Imperial Chemical Industries Limited, London:*

**280432** (P 48). Herstellung von Proteinfäden. Man bildet ein koguliertes Fadenbündel, führt dieses lose schräg aufwärts durch die Behandlungsflüssigkeit in einem geneigten, allseitig geschlossenen Kanal.

**280799** (P 48). Herstellung gefärbter Fäden, durch Verspinnen von Polyäthylen-terephtalat, das eine bei der Spinntemperatur beständige, organische färbende Substanz gelöst enthält.

*ELITE, sdružené továrny punčoch, národní podnik, Varnsdorf:*

**280798** (P 48). Herstellung von Kunstfäden aus hochmolekularem, schmelzbarem Material. Die Fäden werden sofort nach dem Schmelzspinnen mit Wasser gekühlt und vor dem Kaltrecken derart getrocknet, daß ihr Feuchtigkeitsgehalt kleiner ist als bei Lagerung an der Luft.

*Plabag Aktiengesellschaft für Plastik-Industrie, Zürich:*

**281391** (51). Herstellung von Fasern, Borsten usw. Polyamidbildende Verbindungen werden in Gegenwart von zur Teilnahme an der Amidbildung befähigten, einen Benzimidazolrest enthaltenden Stoffen der Kondensation unterworfen und die erhaltenen Polyamide aus der Schmelze versponnen.

*Société de la Viscose Suisse (AG.), Emmenbrücke:*

**282044** (48). Herstellung von stark gestreckten Viscosefäden. Schädliche innere Spannungen werden beseitigt, indem man den Faden vom Endpunkt der Streckzone hinweg frühestens nach drei Sekunden aufwickelt.

*Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:*

**282046** (49). Herstellung von Zellwolle durch Verspinnen von Celluloselösungen, Waschen der Fasern, Vortrocknen und Aussetzen der Fasermasse unmittelbar daran anschließend einem elektrischen Hochfrequenzfeld zwecks gleichmäßiger Feuchtigkeitsverteilung.

*Inventa AG. für Forschung und Patentverwertung Luzern, Luzern:*

**281096** (49). Entfernen von Monomeren aus Lactampolymerisaten. Die Schmelze wird vor dem eigentlichen Spinnen in Form einer Vielzahl von Fäden, die sich noch im Schmelzfluß befinden, durch einen völlig sauerstofffreien Raum fallen gelassen.

**282323** (50). Recken von Fäden aus synthetischen Polymeren. Der Faden wird zwischen zwei Vorrichtungen zur schlupffreien Führung versteckt und im Streckfeld zur Fixierung des Streckpunktes über eine Bremsvorrichtung mit mehrfach unterteilter Oberfläche geführt.

**283375** (50). Schmelzspinnen von Poly-$\varepsilon$-Aminocaprolactam. Abschmelz- und Sumpftemperatur werden wenig über der Schmelztemperatur des Polyamids (214°C) gehalten.

*E. I. Du Pont de Nemours & Comp., Wilmington:*

**283374** (P 43). Eine Lösung von Polyacrylnitril wird durch Ausstoßen aus einer Düse verformt, das Gebilde bis zur Orientierung der Moleküle verstreckt und hierauf einer die Dehnung begünstigende Behandlung unterworfen.

*Courtaulds Limited, London:*

**283376** (P 49). Fäden aus regenerierter Cellulose mit Einzelfadentiter von weniger als 1,25 Denier. Aus einer Düse mit wenigstens 0,063 mm großen Löchern wird Viscose mit weniger als 5,5% Cellulose und einer Fallkugelviskosität von 20–100 Sekunden in ein saures Koagulierbad, welches eine hohe Schrumpfwirkung aufweist und nicht weniger als 18% Natriumsulfat und 2% Zinksulfat enthält, ausgestoßen.

E. MEYER

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