

CHIMIA

HERAUSGEBER: SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

ÉDITEUR: ASSOCIATION SUISSE DES CHIMISTES

EDITORE: ASSOCIAZIONE SVIZZERA DEI CHIMICI

Redaktionskommission / Comité de Rédaction / Comitato di Redazione

P.-D. Dr. H. AMMANN, Fribourg

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

Prof. Dr. W. FEITKNECHT, Bern

Dr. E. JAAG, Biel

Dr. O. KAISER, Basel

G. MALET, Dr ès sc., Petit-Lancy (Genève)

Prof. Dr. H. PALLMANN, Zürich

Dr. E. STERNEMANN, Basel

Prof. Dr. A. v. ZEERLEDER, Neuhausen



VOL. 7 • 1953

VERLAG SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
BRENNER M.: Strukturanalyse von Polypeptidketten	9	198
CLUSIUS K.: Die Anlage für flüssigen Wasserstoff an der Universität Zürich	4	80
DESCHREIDER A.R.: Etude sur la Cuisson des Aliments dans des Ustensiles de Cuisine en Aluminium.	11	248
EDERT A.: Schädlingsbekämpfungsmittel als Kampfstoffe	2	36
FERRERO A.: Le «Battelle Memorial Institute»	12	284
GREINACHER H.: Das Diffusionshygrometer, ein neuer Feuchtigkeitsmesser	1	11
HAEFELI R.J.: Préparation des alcools gras par hydrogénation catalytique sous haute pression	11	255
KAMBLI W.: Die Totalrevision des schweizerischen Patentgesetzes	11	245
LÜSCHER E.: Probleme der Fermentforschung	9	206
LÜSCHER E.: Analyse von Gemischen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der RAMAN-Spektroskopie	12	286
MOHLER H.: DIRACS neue Äthertheorie	8	169
- POWELLS neue Elementarformen der Materie	8	173
MOREL P.H.: Les silicones et leurs applications industrielles	2	25
MOUSSERON M.: Réactivité et stéréochimie en série cyclohexanique	5	108
MÜLLER F.: Die Bedeutung der Chemie bei der Entwicklung und Auswertung der Atomkernenergie	6	125
NITSCHMANN H.: Fraktionierung von Proteingemischen	9	191
PIATTI L.: Fortschritte auf dem Werkstoffgebiet	1	3
PIETSCH E.: Aus der Arbeit am GMELIN-Handbuch der anorganischen Chemie	3	49
RÉDUFFAT A.: Caolins, zéolites dérivées, réactions championiques	4	82
SCHOOP M.U.: Über ein Geheimverfahren zur mechanischen Herstellung von Bleistaub bzw. Bleioxyd	6	137
SCHWAB G.-M.: Fortschritte der Katalyse-Forschung	5	101
SIGNER R.: Der heutige Stand der chemischen Erforschung der Proteine	9	189
SULZER W.H.: Das Präzisionsgießverfahren	4	73
WILHELM A.: Wirtschaftlicher Rückblick	1	1
WIZINGER R.: Über den Mechanismus der Additions- und Substitutionsreaktionen	12	273
WUNDERLY CH.: Die Papirelektrophorese	7	145
ZOLLINGER H.: Chemie vollsynthetischer Fasern	10	222

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

Autoren von Originalarbeiten, Versammlungsreferaten und von besprochenen Büchern

A

ADAMS, R. 215
ADANK, K. 91
ALAIS, CH. 93
ALBERTI, C.G. 234
ANDERSON, A.K. 241
ANNER, G. 235
ARNOLD, R.T. 18
AUDRIETH, I.F. 117
AWE, 17, 94

B

BANDERET, A. 93
BAUMGARTNER, E. 239
BERGER, F. 43
BERGSTRÖM, S. 234
BERLEPSCH, W. VON, 115
BEYEN, J.W. 236
BLOCK, R.J. 19
BODMER, M. 91
BOISSONAS, CH.C. 232
BOREL, E. 88
BRANDENBERGER, H. 233
BRAUER, G. 116
BRAUN, K. 18
BRENNER, M. 198
BRETSCHNEIDER, H. 260
BRIGHT, H.A. 214
BRUNISHOLZ, G. 91
BRUYLIANTS, A. 92
BUCHHOLZ-
MEISENHIMER, H. 293
BÜHLER, H.H. 89

C

CAMERINO, B. 234
CASEY, J.P. 19
CLAR, E. 214
CLUSIUS, K. 80, 88, 89, 90
COGHILL, R. 240
CRAMER, F. 162

D

D'ALELIO, G.F. 19, 65
DANIELLI, J.F. 213
DESCHREIDER, A.R. 248
DIEHL, H. 183
DIELS, O. 215
DIRAC, P.A.M. 169, 180
DÜNKELBERG, E.A. 178
DURRER, R. 60

E

EBERT, A. 36
ENGEL, B.G. 234
ENGELSTÄTTER, H. 231
ERICH, M. 61

F

FERGUSON, L.N. 214
FERRERO, A. 213, 264, 284
FIERZ-DAVID, H.E. 216
FISCHER, 17, 94
FLATT, R. 62
FLETT, L.H. 18
FOGUENNE, R. 92
FRANKENBURG, W.G. 266
FREMICH, 17, 94
FRESSENIUS, W. 116, 266
FROST, A.A. 117
FRUTON, J.S. 241

G

GARDNER, W.H. 18
GÄUMANN, T. 93
GELLENDIEN, W. 181
GILMAN, H. 265
GLÄNNER, M. 115
GOEHRING, MARCOT, 117
GORDY, W. 214
GOUBEAU, J. 214
GREENSTEIN, J.P. 117
GREINACHER, H. 11
GROB, C.A. 161
GROB, E.C. 90
GRÖNBERG, H.W. 114
GÜNTARD, H.H. 93
GUTMANN, H. 235

H

HADDOW, A. 117
HAEPFEL, R.J. 255
HAHN, O. 180
HANSEN, H.-G. 183
HAUCK, K.H. 19
HECKMAN, R.F. 183
HEISENBERG, W. 180
HENGLEIN, F.A. 59
HERNING, F. 267
HERZOG, E. 263
HEVESY, G. VON, 180
HILLERBRAND, W.F. 214
HOFFMAN, J.I. 214
HOLMES, H.L. 266
HOFF, H. 41
HOUWINK, R. 66
HOVE, H. VON, 182
HUBER, W. 231, 232
HÜCKEL, W. 214
HURD, D.T. 18
HUSMANN, W. 267

I

ISLER, O. 235

J

JACOBS, M.B. 215
JAHR, K.F. 116
JANDER, G. 116, 266
JEANLOZ, D.A. 233
JEANLOZ, R.W. 233, 292
JÜRGENS, R. 235

K

KAMBLI, W. 245
KARRER, P. 91, 238
KAUFMANN, H.P. 265
KELLER, W. 93
KETELAAR, J.A.A. 241
KIRK, P.L. 267
KITTEL, H. 117
KLEINBERG, J. 117
KLUC, TH. 18
KOHL, V. 16
KOLTHOFF, I.M. 214, 294
KOMAROWSKY, V.I. 266
KORTUM, G. 293
KROEGER, C. 267
KROMER, C.Th. 62
KUHN, H. 231, 232
KUHN, R. 234
KÜNG, H. 183

L

LANDOLT, A. 181
LANDOLT, M. 94
LAUE, M. VON, 179
LAUER, B.E. 183
LAUFFER, M.A. 17
LEBRUCH, L. 61
LEDERER, M. 213
LEHMANN, E. 66
LEHMANN, H.A. 43
LEHNARTZ, E. 140
LEONARD, N.J. 88, 93
LESCH, G. 61
LESTRANCE, R. 19
LIENHART, A. 93
LINGANE, J.J. 214
LÖW, IMMENTRAUT, 234
LUNDELL, G.E.F. 214
LÜSCHER, E. 206
LÜSCHER, E. 286

M

MAHR, C. 42
MANEGOLD, E. 162, 163
MANSKE, R.H.F. 266
MARXER, A. 235
MATZ, W. 140
MAZUYER, G. 19
MEDICUS, L. 116, 117
MERCKLING, N. 91
MEYER, H. 89
MICHEL, K. 183

MIENES, K. 267
MIESCHER, K. 235
MITCHELL, J. 294
MOCQUOT, G. 93
MOELLER, TH. 94
MOHLER, H. 169, 173
MOREL, P.H. 25
MOUSSERON, M. 108
MÜLLER, E. 116
MÜLLER, F. 125

N

NAVES, Y.-R. 19
NEHER, R. 235
NITSCHMANN, H. 93, 191
O
OST-RASSOW, 163
OTT, F. 59

P

PÄÄBO, K. 234
PEARSON, R.G. 117
PIATTI, L. 3
PIETSCH, E. 49, 116, 265
PINCUS, G. 215
POETHKE, W. 116
POSTERNAK, TH. 90
PRÉVOT, R. 114
PROSKAUER, E.S. 294
PUMMERER, R. 65

R

RABALD, E. 260
RAMIREZ, E. 90
RÉBUFFAT, A. 82, 93, 231
REICHENSTEIN, D. 232
REINER, MIRIAM, 294
RIDEAL, E.K. 266
RODD, E.H. 20
ROMINGER, A. 183
RÖMPF, H. 183
ROTTENBERG, M. 234
RÜEGG, R. 235
RUFF, O. 43

S

SAECHTLING, H. 43
SCHEFFLAN, L. 215
SCHEIBE, G. 214
SCHIEMANN, G. 294
SCHMIDLIN, J. 235
SCHOOP, M.U. 137
SCHOPFER, W.H. 90
SCHULZ, G.V. 214
SCHUMACHER, E. 89
SCHUNCK, H. 294
SCHUSTER, F. 114
SCHWAB, G.-M. 101

SEEL, F. 214
SIGNER, R. 189
SIMMONDS, S. 241
SIMPSON, J.C.E. 264
SMART, C.L. 140
SMITH, G.F. 183
SMITH, W.V. 214
SODDY, F. 180
SPEISER, C.Th. 182
STRAUB, O. 235
STUART, H.A. 214
SULZER, W.H. 73

T

THELLHEIMER, W. 139
THINIUS, K. 64
THORMANN, K. 64
TRAMBARULO, R.F. 214

U

UEDERWASSER, H. 235
ULRICH, P. 92

V

VERCELLONE, A. 234
VISCHER, E. 235
VISCONTINI, M. 91
VOET, A. 64
VOGEL, H. 65
VOLKERT, G. 60

W

WAGNER, R.B. 163
WEINCAERTNER, E. 267
WEISSBECKER, L. 117
WEISSBERGER, A. 294
WHISTLER, R.L. 140
WIELAND, P. 235
WILDIHAGEN, M. 266
WILHELM, A. 1, 236
WINCKELSESSER, G. 19
WINNACKER, K. 267
WIZINGER, R. 92, 234, 273
WOKER, GERTRUD, 216
WULF, H. 43
WUNDERLY, CH. 145
WÜRSCH, J. 234
WYCKOFF, R.W.G. 294

Y

YUKAWA, H. 180

Z

ZÄHLER, P. 93
ZERBE, C. 65
ZIEGLER, K. 241
ZIMMERMANN, M. 234
ZOLLINGER, H. 89, 222
ZOOK, H.D. 163
ZWEIG, G. 19

Sachverzeichnis / Table des matières

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

Titel ohne Bemerkung weisen auf Originalarbeiten

A

Absorptionsbanden von Farbstoffmolekülen, Elektrische Anordnung zur Berechnung der Lagen der -, V 232
 Abwasserbiologische Kurse im Jahre 1953, C 16
 - 1954, C 289
 accouchement, La lutte contre les maladies de l' - à l'aide des médications modernes, 259
 Acetat Kunstseidenmischgeweben, Herstellung von Zweifarbenespekten auf - mit Indigosolen, Z 96
 Aceton, Hochwertiger Kautschuk durch Entharzen von Guayul mit -, Z 165
 Acetyl-digitoxin, Z 143
 - ein neues herzwirksames Glycosid, Z 143
 Acetyl-digitoxins- α , Zur Pharmakologie des -, Z 143
 Achema XI, C 260
 acide 3,4-dinitrobenzoïque, De la réduction de l' - par les sucres, V 88
 acide sulfurique, L'industrie française de l' -, Z 140
 acido cianidrico, La fabbricazione di - da metano, ammoniaca ed aria, Z 44
 Acrylester, Flüssige Polymere der -, Z 121
 Acrylnitril, Z 217
 Additions- und Substitutionsreaktionen, Über den Mechanismus der -, 273
 Adsorptionschromatographische Möglichkeiten auf dem Gebiete der Plasma-Lipoproteide, V 233
 Aerosole, B 67
 Alchemie; Moderne -, der Weg über das Unwägbar zum Wägbar, V 180
 alcools gras, Préparation des - par hydrogénation catalytique sous haute pression, 255
 Alfalfamehl, Herstellung von Karotinkonzentraten aus getrocknetem -, Z 143
 Alkaloide, Die Chemie der natürlichen -, B 216
 Alkaloids, The -, Vol. III, B 266
 Alkaloidglykoside von Solanum-Arten, Über die Zucker der -, V 234
 Alkoholen, Synthese von - durch Hydrieren von Kohlenoxyd, Z 20
 «Allercur», ein neues synthetisches Antihistaminicum, Z 218
 Allgemeine anorganische Industrien, Z 44, 140, 163, 184, 216
 - chemische Technik, Z 20, 44, 66, 184
 - organische Industrien, Z 20, 44, 68, 119, 142, 164, 185, 217
 Alodine-Verfahren, Das -, Z 68
 Al-Phot, das photographische Aufnahme- und Kopiermaterial auf Aluminium, Z 217
 Aluminisierung schützt Metalle bei erhöhten Temperaturen, Z 67
 Aluminium; Al-Phot, das photographische Aufnahme- und Kopiermaterial auf -, Z 217
 - als Heilmittel, Z 120
 - Etude sur la Cuisson des Aliments dans des Ustensiles de Cuisine en -, 248
 - Gesintertes - mit hoher Warmfestigkeit, Z 67
 - Glasemailen auf -, Z 95, 184

Aluminium in der Papierindustrie, Z 217
 - Verzinnung von - mit Hilfe von Ultraschall, Z 67
 Aluminiums, Einige Anwendungen des - im Gartenbau, Z 217
 Aluminiumabfälle, Die Behandlung der - zur Herstellung hochwertigen Metalles, Z 217
 Aluminiumfarben, Die -, Z 141
 Aluminiumlegierung, Perunal, eine hochfeste - auf Al-Zn-Mg-Cu-Basis, Z 95
 Aluminiumlegierungen, Schutzanstriche für - im Schiffbau, Z 141
 Aluminium-organische Synthese im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe, Z 185
 Aluminiumüberzüge auf Eisen, Z 118
 - auf Stahl nach verschiedenen Methoden, Z 118
 Aluminothermisches Schweißen von Aluminiumkabeln, Z 164
 Amid-Iminol-Tautomerie, Zur Kenntnis der -, V 161
 Aminoacetonitril, V 235
 α -Aminoketones, The Reduction of -, V 93
 Aminosäuren, Dielektrische Inkremente von -, V 93
 AMMANN, H. (Redaktion), 221
 Ammoniak, Erhöhung der Aufnahmefähigkeit von Superphosphat für -, Z 44
 Ammoniaksynthese, Die Anreicherung von ^{15}N in den Restgasen der technischen -, V 89
 Ammoniumnitrat und Ammoniumnitrat-Sprengstoffen, Verhinderung des Backungsvorganges bei -, Z 44
 Amphotere Ionenaustauschharze, Z 66
 Analyse, Kurze Anleitung zur qualitativen -, B 117
 - von Gemischen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der RAMAN-Spektroskopie, 286
 Analysis, Applied Inorganic -, B 214
 - of Industrial Solvents, Chemical -, B 215
 - Organic -, Vol. I, B 294
 - Quantitative -, B 183
 Analytische Chemie der Plaste (Kunststoff-Analyse), B 64
 Analytischen Chemie, Handbuch der -, Band Va β : Elemente der fünften Hauptgruppe, Phosphor, B 266
 - Band VIa α : Elemente der sechsten Hauptgruppe I, B 116
 - Band VII: Elemente der siebenten Gruppe, B 116
 - Band VIIIb γ : Elemente der achten Nebengruppe, Platinmetalle, B 266
 Anästhetikum, Erfahrungen mit einem neuen Schleimhaut- in der Oto-Rhino-Laryngologie, Z 97
 - Kurze Mitteilung über Erfahrungen mit einem Oberflächen- bei der Cystoskopie, Z 98
 Anästhetikums, Über die Verwendung eines neuen Oberflächen- in der Augenheilkunde, Z 97
 anorganischen Chemie, Handbuch der präparativen -, B 116
 Anorganische Schädlingsbekämpfungsmittel für Pflanzen, Z 21

Anorganisches Grundpraktikum, B 42
 Anstrichstoffen, Moderne Methoden der Applikation von -, Z 69
 antagonistes compétitifs, Les - du mésoinositol, V 90
 Antibioticatherapie, Todesfälle infolge Superinfektionen bei der -, Z 69
 Antibiotic Decade, The -, V 240
 Antibiotikum; «Ilotycin», ein neues -, Z 46
 Antihistaminicum; «Allercur», ein neues synthetisches -, Z 218
 Antikoagulana, Über ein neues, hochaktives - mit protrahierter Wirkung, Z 186
 - «Marcoumar», Z 186
 Antimalariamittel, Z 21
 Antioxydationsmittel für Benzin; 2,4-Di-tert-butyl-4-methylphenol als -, Z 45
 Apparatewesen, Chemisches -, C 160
 Apparatewesen und Verfahrenstechnik, Arbeitsgemeinschaft chemisches -, C 40
 - 24 grundlegende Vorträge über chemisches -, B 94
 Applied Chemistry, Reports on the Progress of -, Vol. XXXVI/XXXVII, B 215
 «Apresolin», Z 142
 Aromatische Kohlenwasserstoffe, B 214
 Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe, Z 20, 46, 69, 97, 120, 142, 186, 218
 Arzneimittelforschung, Die Entwicklung der - im Lichte der Chemie und Biochemie, Z 97
 Arzneimittel-Synthese, B 265
 Äther, Quantenmechanik und -, 169, V 180
 Äther- und Esterderivate der Hydroxyäthylcellulose, Herstellung und Eigenschaften einiger -, Z 120
 Äthylalkohol, Dehydration von - über Tonerde, Z 164
 Äthylen, Oxydation von - zu Äthylenoxyd, Z 164
 Äthylendiamintartratkristallen, Züchten von -, Z 44
 Äthylenpolymerisation, Die - als Modell für die Polymerisationsreaktion, V 41
 Äthylentrichlorid, Z 142
 Atomkernenergie, Die Bedeutung der Chemie bei der Entwicklung und Auswertung der -, 125
 Aufheller, Optische -, Z 96
 Augenheilkunde, Über die Verwendung eines neuen Oberflächenanästhetikums in der -, Z 97
 Aurcomycin und Terramycin, Einheitliche hypothetische Grundsubstanz für -, Z 46
 Ausmauerung stählerner Gefäße, Berechnung der -, B 140

B

Bacillus megatherium, Biosynthese von Cobalamin durch -, Z 142
 BARELL, E. CH. C 138
 Basen? Was sind Säuren und -, V 232
 Basler Chemische Gesellschaft, V 93, 292
 BATTELLE Memorial Institute, C 40
 -, Le «-», 284
 Baumwollen, Ionenaustauschende -, Z 44

- Baumwollfasern, Chemische Modifikation als Mittel zum Widerstandsfähigmachen von – gegen Mikroorganismen, Z 119
- Baumwollsamern, Filtrations-Extraktion von –, Z 165
- Beizwirkung, Über die Spar- der Trithione, Z 67
- Benzin; 2,4-Di-tert-butyl-4-methylphenol als Antioxydationsmittel für –, Z 45
- Zusammensetzung von durch Kohlehydrierung erhaltenem –, Z 68
- Berner Chemische Gesellschaft, V 16, 88
- Beton, Saurefester –, Z 45
- betriebswissenschaftlichen Erkenntnisse, Die Anwendung der grundlegenden – im Rechnungswesen der chemischen Industrie, B 183
- 0,3,4-Bicyclonadien, Identifikation und Dampfphasenoxydation von –, Z 164
- BISFA, 25 Jahre –, C 260
- Blattfallerzeugende Mittel, Z 22
- Bleistaub bzw. Bleioxyd, Über ein Geheimverfahren zur mechanischen Herstellung von –, 137
- Blut, Haltbarmachen von –, Z 46
- blutgerinnungshemmende Mittel, Neues über –, Z 21
- Blutproteine, Fortschritte in der Isolierung und Untersuchung der –, Z 218
- Borstähle, Z 20
- BRANDENBERGER, J. E. C 58
- Braueriebehälter aus Leichtmetall, Z 95
- Brennhärtens, Die industrielle Anwendung des – und der örtlichen Wärmebehandlung, V 114
- Brennstoffe, Unwirtschaftlichkeit der Gewinnung synthetischer –, Z 185
- Brennstoffchemie, Technische –, B 267
- Brom, Gewinnung von – aus Meerwasser, Z 184
- Bücherbesprechungen, B 17, 42, 64, 94, 116, 139, 162, 183, 213, 241, 264, 293
- Bücher, Weitere eingegangene –, B 20, 43, 66, 95, 118, 140, 163, 183, 216, 241, 267, 295; Corrigendum, B 66
- BÜRGIN, A. C 111
- BURNI, C. C 289
- Butazolidin in der Behandlung rheumatischer Krankheiten, Z 186
- Rheumatherapie mit –, Z 97; Corrigendum, Z 121
- C
- Calciumkarbid und die Karbidindustrie, B 266
- Cancer Research, Advances in –, Vol. I, B 117
- Caolins, zéolites dérivées, réactions championiques, 82, V 93
- caoutchoucs, Le renforcement des –, Z 120
- Carbon Compounds, Chemistry of –, Corrigendum, B 20
- Carbonylgruppe, Selektive Reduktion der – von Steroiden durch Hefe, V 234
- Carboxymethylcellulose, Z 68
- β-Carotin, Zur Kenntnis der biochemischen Synthese von –, V 234
- Carotinoide, Über die Biosynthese der – bei *Mucor hiemalis*, V 90
- Cascin, Über die Abspaltung von Nicht-Protein-Stickstoff aus – durch Lab und ihre Beziehung zur Primärreaktion der Labgerinnung der Milch, V 93
- Catalysis, Advances in – and Related Subjects, Vol. V, B 266
- Cellophanfolien, Herstellung von –, Z 120
- Celluloid, Vom – bis zum Polyaddukt, B 267
- Cellulose, Carboxymethyl-, Z 68
- Einwirkung von Kathodenstrahlen hoher Spannung auf –, Z 68
- Cellulose, Herstellung und Eigenschaften einiger Äther- und Esterderivate der Hydroxyäthyl-, Z 120
- Cémentation gazeuse et traitement thermique sous atmosphère, V 114
- Chaleur de formation des mélanges binaires, V 232
- Chelationenaustauschharze, Z 66
- Chemical Constitution, B 241
- Engineering Techniques, B 183
- Plants Exhibition, C 87
- Chemie, Die Entwicklungsgeschichte der –, B 216
- Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation für –, Reglement, C 160
- Chemielehrer an Mittelschulen, Fortbildungskurs für –, C 289
- Chemie-Lexikon, Band II (L–Z), B 183
- Chemiker, Tagung «Der – und seine Welt», M 231
- Chemiker-Coloristen, Schweizer Verein der –, (SVCC), V 181
- Chemiker-Register, Schweizerisches –, Reglement, M 260, 290
- Chemiker-Registers, Zweck und Bedeutung des Schweizerischen –, S 178, 290
- Chemische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik, C 260
- Chemische Gesellschaft Zürich, V 41, 62, 88, 161, 240, 264
- chemische Industrie, Die – der Schweiz und ihre Nebengebiete, B 139
- Chemische Industrie sowie Metallurgie und Elektrizitätswirtschaft, V 59
- Schweizerische Gesellschaft für –, V 236
- Präsidialrede von Dr. A. WILHELM, Auszug aus der –, V 236
- Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie, Jahresbericht 1952/53 der –, V 238
- chemischen Industrie und Metallurgie, Elektrotechnische Anlagen in der –, V 61
- Stromversorgung und Strompreise der –, V 62
- Chemische Technologie, Band 5, B 267
- CHERNULIEZ, E. C 16, 160
- Chlor, Bakteriologische Studien an –, Z 186
- Chlorierung von Kohlenwasserstoffen, Z 142
- Chromatographie, Der Ursprung der Säulen-, Z 44
- Papier-, B 162
- chromatographie, Progrès récents de la –, 2^e partie, B 213
- chromatographische Möglichkeiten, Adsorptions- auf dem Gebiete der Plasma-Lipoproteide, V 233
- Chromatography, Paper –, B 19
- Chronik, C 16, 40, 58, 86, 111, 138, 160, 178, 230, 259, 289
- Cibalanfarbstoffe, Über neuartige schwach-sauer ziehende Metallkomplexfarbstoffe: Irgalan- und –, Z 96
- Cibalanfarbstoffen, Das Färben von Polyamidfasern mit –, Z 218
- Clinical Chemistry, Standard Methods of –, Vol. I, B 294
- Cobalamin, Biosynthese von – durch *Bacillus megatherium*, Z 142
- Coloristischer Vereine, Kongreß der Internationalen Föderation Textilchemischer und –, V 263
- XXVI^e Congrès International de Chimie Industrielle, C 138
- Constitution, Chemical –, B 241
- Copranfarbstoffen, Zeitgemäße Überlegungen zur Verwendung von –, Z 217
- Cortison, Teilsynthese von – und verwandten Stoffen aus Sarmetogenin, Z 97
- Crime Investigation, B 267
- Crystal Structures, B 294
- Cuisson des Aliments, Etude sur la – dans des Ustensiles de Cuisine en Aluminium, 248
- curarissants, La succinylcholine et les agents – à durée d'action brève, Z 21
- Cyclisation, Reductive – and Some of Its Applications, V 88
- cyclohexanique, Réactivité et stéréochimie en série –, 108
- Cystoskopie, Kurze Mitteilung über Erfahrungen mit einem neuen Oberflächenanästhetikum bei der –, Z 98
- Cytochemistry, B 213
- D
- Dampf, Die Wärmeabgabe von strömendem Heiß- und Satt-, B 19
- Dampfinkjektion, Hoch-Kurz-Sterilisierverfahren von flüssigen Lebensmitteln durch –, Z 22
- Dampfphasenoxydation, Identifikation und – von 0,3,4-Bicyclonadien, Z 164
- DDT bei der Bekämpfung von Pflanzenschädlingen, Z 21
- Dechema-Auskunftsdienst, C 87
- Erfahrungs austausch, B 64, C 160
- Institut für Apparate- und Stoffkunde, C 138
- Tätigkeitsberichte der –, C 160
- Werkstofftabelle, C 112, 260
- Dehydration von Äthylalkohol über Tonerde, Z 164
- Depolymerisation, Beschränkte thermische – von Dextran, Z 143
- Destillation, Frischwasser aus Meerwasser durch Sonnen-, Z 186
- und Extraktion von Flüssigkeiten, Die Theorie der –, B 293
- Destillieren – Betriebstechnik, B 64
- Dextran, Z 143
- Beschränkte thermische Depolymerisation von –, Z 143
- diffusion graduelle des vapeurs alcooliques, Nouveau procédé d'alcoolisation des vins spéciaux par –, Z 69
- Diffusionshygrometer, Das –, ein neuer Feuchtigkeitsmesser, 11
- DIRACS neue Äthertheorie, 169, 180
- 2,4-Di-tert-butyl-4-methylphenol als Antioxydationsmittel für Benzin, Z 45
- Drogenkunde, Handbuch der –, Band 3, B 43
- Du Bois, G.F. C 289
- Düngung, Einfluß der – auf die Beschaffenheit der Wolle, Z 165
- E
- Edelmetallen, Rückgewinnung von –, Z 118
- Einheit; Größe, Maßzahl, –, 1. Band, B 94
- Eisen, Aluminiumüberzüge auf –, Z 118
- Eisenerzen, Elektrisches Verhütten von –, V 60
- Eiweißchemie, 189
- Elastomere, Hydrierte synthetische –, Z 218
- Elektrisches Verhütten von Eisenerzen, V 60
- Elektrizitätsversorgung der stromintensiven chemischen Industrie und Metallurgie, V 59
- Elektrizitätswirtschaft, Chemische Industrie sowie Metallurgie und –, V 59
- Elektrochemie, Strombedarf der –, V 59
- elektrochemischen Betrieben, Bereitstellung von Gleichstrom in –, V 61

elektrochemischer und metallurgischer Betriebe, Rückwirkungen - auf die Versorgungsnetze, V 61
 Elektrolytische Trennung der seltenen Erden, V 90
 elektrolytischen und chemischen Glanzens (Polierens), Der gegenwärtige Stand des -, Z 217
 Elektronengasmethode im Vergleich zur Molekular-Orbital-Methode (Wasserstoffmolekülen), V 231
 Elektronenmikroskop, Faserstudien unter dem -, V 181
 Electron Structures of Organic Molecules, B 214
 Elektrophorese, Die Papier-, 145
 Elektrotechnische Anlagen in der chemischen Industrie und Metallurgie, V 61
 elektrothermischer Verfahren, Strombedarf -, V 60
 Elementarteilchen, Fortschritte und Schwierigkeiten in der Quantentheorie der -, V 180
 - Versuch einer Einheitstheorie der -, V 180
 Emulsionen, B 162
 Emulsionspolymere für Farben, Z 164
 engrais, Théorie générale des -, Z 69
 Enzymgemisch zur Behandlung von Wunden und lokalen Infektionen, Z 20
 Erdölraffination; Houdryforming, seine Rolle in der -, Z 45
 Esterderivate, Herstellung und Eigenschaften einiger Äther- und - der Hydroxyäthylcellulose, Z 120
 état solide, Quelques exemples de réactions à l' - appliquées à l'industrie, Z 184
 Ethers méthyliques et benzyliques de la glucosamine, V 233
 Extraktion, Filtrations- - von Baumwollsaamen, Z 165
 - von Flüssigkeiten, Die Theorie der Destillation und -, B 293

F

Fabrikanlagen für mehrfache Verwendungszwecke, Z 66
 Farben, Emulsionspolymere für -, Z 164
 - Geschichte der wasserverdünnten -, Z 164
 Farben- und Werkstoffkunde, Taschenbuch der -, B 117
 Farben, Das - von Polyamidfasern mit Cibalanfarbstoffen, Z 218
 - von Kunsthorn, Das - in der Masse, Z 98
 Färbereifachleuten, Schweizerische Vereinigung von - (SVF), V 181
 Farbstoffe, Indigosol-, Z 185
 Farbstoffen, Das Färben von Polyamidfasern mit Cibalan-, Z 218
 - Wasserabstoßendmachen mit -, Z 46
 - Zeitgemäße Überlegungen zur Verwendung von Coprantin-, Z 217
 Farbstoff-, Textil- und Zellstoffindustrie, Z 46, 68, 96, 119, 165, 185, 217
 Farbstoffmolekülen, Elektrische Anordnung zur Berechnung der Lagen der Absorptionsbanden von -, V 232
 Farbwarenkunde, B 43
 Fasern, Chemie vollsynthetischer -, 222
 - Neuere synthetische -, Z 96
 - Symposium über synthetische -, Z 96
 Faserstudien unter dem Elektronenmikroskop, V 181
 Fermentforschung, Probleme der -, 206
 Festkörper, Zur Struktur und Materie der -, B 18

Fett und Öl aus tierischen Zellen, Ultraschall macht - frei, Z 119
 Fette und Öle, Die -, B 18
 Fettalkoholen und Natriumcyanat, Gleichzeitige Erzeugung von -, Z 185
 Feuchtigkeitsmesser; Das Diffusionshygrometer, ein neuer -, 11-
 FIERZ-DAVID, H. E. M 212, C 230
 Filme; Chemische Textilfasern, - und Folien, B 65
 Filtrations-Extraktion von Baumwollsaamen, Z 165
 Flammenspritzern, Korrosionsbeständige und isolierende Überzüge durch - von Kunststoffpulver, Z 219
 Fluor, Z 216
 Fluoreszenzsubstanzen, Über das Aufhellen von Textilien mit -, V 181
 Fluorkautschuk, Z 121
 Fluorverbindungen, Die organischen - in ihrer Bedeutung für die Technik, B 294
 Flüssigkeiten, Die Theorie der Destillation und Extraktion von -, B 293
 foie, Recherches cliniques sur l'action d'un extrait total de -, Z 97
 Folien; Chemische Textilfasern, Filme und -, B 65
 - Polyäthylenterephthalat-, Z 165
 Formazylkomplexe, Zur Kenntnis der -, V 234
 Fortschritte auf dem Werkstoffgebiet, 3; Korrigenda, 100
 Fraktionierung von Proteingemischen, 191
 Frankfurter Messe, Internationale -, C 112
 Freiballonflüge in großen Höhen, 173, V 180
 FREUDENBERG, K. C 16
 Frischwasser aus Meerwasser durch Sonnendestillation, Z 186
 Fungicide, Z 22
 Furacin zur Infektionsprophylaxe der Unfallwunde und zur örtlichen Bekämpfung von Infektionen, Z 97
 Furfurol aus Haferspelzen, Neues Verfahren zur Gewinnung von -, Z 142

G

Gallium, Z 185
 Gartenbau, Einige Anwendungen des Aluminiums im -, Z 217
 gasbeheizten Infrarotstrahler, Die industrielle Anwendung der - zum Trocknen und Heizen, V 115
 gasbeheizte Öfen, Automatische Temperatur- und Betriebssteuerung für -, V 115
 Gasverwendung, Vortragsveranstaltung über industrielle Stadt-, V 114
 GÄUMANN, E. C 259
 Gefrier-Tau-Studien an Latexfarbenpolymeren, Z 164
 gelbe Farbstoffe, Über - im Mutterkorn, Z 97
 gelbe Fraktion des Latex, Studien über die -, Z 165
 Génie Chimique, Le -, C 138
 - Fédération Européenne du -, C 160, M 161
 Gesellschaft Deutscher Chemiker, V 264
 Glanzens (Polierens), Der gegenwärtige Stand des elektrolytischen und chemischen -, Z 217
 Glas, Chemische Bearbeitung von photosensitivem -, Z 142
 Glasartige Polyester, Z 165
 Glasemäillen auf Aluminium, Z 95, 184
 Glasmaillierung von Gußeisen und Stahl, Z 67
 Glasfasern, Herstellung von Papier aus -, Z 119

Gleichstrom, Bereitstellung von - in elektrochemischen Betrieben, V 61
 glucosamine, Ethers méthyliques et benzyliques de la -, V 233
 Glycosid; Acetyl-digitoxin, ein neues hochwirksames -, Z 143
 Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie, Aus der Arbeit am -, 49
 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Schwefel, B 116, 265
 Granal, ein neues metallisches Strahlmittel zur Oberflächenbehandlung von Leichtmetallteilen, Z 184
 Grilon, Wissenswertes über Polyamidfasern, besonders über -, V 182
 Größe, Maßzahl, Einheit, 1. Band, B 94
 Guayul, Hochwertiger Kautschuk durch Entharzen von - mit Aceton, Z 165
 Gummi-Metall-Verbindungen nach dem Megum-Verfahren, Z 69

H

Haferspelzen, Neues Verfahren zur Gewinnung von Furfurol aus -, Z 142
 Haltbarmachen von Blut, Z 46
 Harnsäure, Eine weitere Isotopenstudie über den Abbau der -, V 233
 Hefe, Selektive Reduktion der Carbonylgruppe von Steroiden durch -, V 234
 Heilmittel, Aluminium als -, Z 120
 Heilmittelchemische Studien in der heterozyklischen Reihe, Z 98
 8,11-Heptadecadiensäure (Nor-linolsäure), Die Herstellung von - und Linolsäure-¹⁴C, V 234
 3-Heptanol-Wasser-Essigsäure und 3-Heptanol-Wasser-Äthylalkohol; Ternäre Flüssigkeitssysteme: -, Z 68
 HERZOG, E. C 289
 Heterozyklen, Die Struktur und Tautomerie einiger neuer -, V 161
 heterozyklischen Reihe, Heilmittelchemische Studien in der -, Z 98
 Hexachlorcyclohexan bei der Bekämpfung von Pflanzenschädlingen, Z 21
 Hexanen, Isomerisierung von Pentanen und -, Z 185
 Hochmolekularen, Grundriß der Technologie der synthetischen -, B 66
 HOLLEMAN, A. F. C 230
 Hormone Research, Recent Progress in -, B 215
 Houdryflow, katalytisches Kracken, Z 45
 Houdryforming, seine Rolle in der Erdölraffination, Z 45
 Houdry-Verfahren für katalytisches Kracken und katalytisches Reformen, Neueste Fortschritte in der Entwicklung der -, Z 45
 Hydrazinderivate der Phthalazin- und Pyridazinreihe, Z 98
 Hydrazinophthalazinderivate Apresolin und Nepresol, Experimentelle Untersuchungen über die Kreislaufwirkung der blutdrucksenkenden -, Z 142
 Hydrazinophthalazine bei Hypertension, Z 142
 Hydrides, An Introduction to the Chemistry of -, B 18
 Hydrieren von Kohlenoxyd, Methansynthese durch -, Z 142
 Hydrierte synthetische Elastomere, Z 218
 hydrogénation catalytique sous haute pression, Préparation des alcools gras par -, 255
 Hydroxyäthylcellulose, Herstellung und Eigenschaften einiger Äther- und Esterderivate der -, Z 120

- Hypertension, Hydrazinophthalazine bei -, Z 142
- Hypophysenhormonrindensystems, Probleme des -, B 117
- I**
- «Ilotycin», ein neues Antibiotikum, Z 46
- Indigosolen, Herstellung von Zweifarben-effekten auf Acetat Kunstseidenmischgeweben mit -, Z 96
- Indigosol-Continue-Färberei, Über die -, V 182
- Indigosolfarbstoffe, Z 185
- Infektionsprophylaxe, Furacin zur - der Unfallwunde und zur örtlichen Bekämpfung von Infektionen, Z 97
- Infrarotstrahler zum Trocknen und Heizen, Die industrielle Anwendung der Gasbeheizten -, V 115
- INCOLD, C. K. C 16
- Ink and Paper in the Printing Process, B 64
- Inkrement, Dielektrische - von Aminosäuren, V 93
- Innsbruck, Chemiker-Treffen in - 1953, C 40
- Inorganic Analysis, Applied -, B 214
- Chemistry and Advanced Textbook, B 94
- Insektenbekämpfungsmittel, Systemische -, Z 21
- Institut für Apparatebau und Verfahrenstechnik der TH Karlsruhe, 25 Jahre -, C 259
- Internationalen Föderation Textilchemischer und Coloristischer Vereine, Kongreß der -, C 87, V 263
13. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie 1953, C 87
14. - 1955, C 16
- Internationales Forum Zürich, C 87
- ion métallique, Couleur de l' - et degré de valence, V 231
- ions, Quelques méthodes d'application des échangeurs d' - en œnologie, Z 165
- Ionenausschluß, Z 20
- Ionenaustauschende Baumwollen, Z 44
- Ionenaustauschharze, Amphotere -, Z 66
- Chelat-, Z 66
- ionisierenden Strahlung, Biochemische Wirkung der -, V 180
- Irgalan- und Cibalanfarbstoffe; Über neuartige schwachsaure ziehende Metallkomplexfarbstoffe: -, Z 96
- Isomerisation, Überblick über die Olefin-, Z 185
- Isomerisierung von Pentanen und Hexanen, Z 185
- Isonicotinylhydrazide, Über substituierte -, V 235
- Isotopenstudie über den Abbau der Harnsäure, Eine weitere -, V 233
- J**
- Jod, Trinkwasserdesinfektion durch elementares -, Z 186
- Johannisbrotkernmehls, MeyPro-Gum, ein kaltwasserlösliches und alkalibeständiges Derivat des -, Z 96
- K**
- $K^+Na^+-Cl^--H_2PO_4^-H_2O$, Sur le système quaternaire -, V 91
- Kaliumsulfaten, Rohphosphataufschluß durch Schmelzen mit Magnesium- und -, Z 141
- Kälteinstitut, Internationales -, V 239
- Kampfstoffe, Schädlingsbekämpfungsmittel als -, 36
- Karbidindustrie, Calciumkarbid und die -, B 266
- Karotinkonzentraten, Herstellung von - aus getrocknetem Alfalfamehl, Z 143
- Katalyse-Forschung, Fortschritte der -, 101
- katalytisches Kracken; Houdryflow, -, Z 45
- und katalytisches Reformen; Neueste Fortschritte in der Entwicklung der Houdry-Verfahren für -, Z 45
- Kathodenstrahlen hoher Spannung, Einwirkung von - auf Cellulose, Z 68
- Kautschuk, Fluor-, Z 121
- Hochwertiger - durch Entharzen von Guayul mit Aceton, Z 165
- und Kunststoffe, Z 69, 98, 120, 165, 218
- Kautschukgebiet, Systematische Klassifizierung der wissenschaftlichen, technologischen und kaufmännischen Informationen auf dem -, B 265
- Kautschuktechniker, Internationales Diplom für -, C 289
- Keramikfasern, Papiere aus Quarz- und -, Z 119
- Kernphysik, Europäisches Institut für -, C 160
- Kesselbetrieb, B 215
- Kinetics and Mechanism, B 117
- KLEMM, W. C 259
- Kobalt, seine industriellen Anwendungen, B 118
- Kohle, Gewinnung wasserlöslicher Polycarboxylsäuren durch Oxydation von -, Z 45
- Kohlhydrierung, Zusammensetzung von durch - erhaltenem Benzin, Z 68
- Kohlenoxyd, Methansynthese durch Hydrieren von -, Z 142
- Synthese von Alkoholen durch Hydrieren von -, Z 20
- Kohlenwasserstoffe, Aluminium-organische Synthese im Bereich olefinischer -, Z 185
- Analyse von Gemischen verschiedener - mit Hilfe der RAMAN-Spektroskopie, 286
- Aromatische -, B 214
- Kohlenwasserstoffen, Chlorierung von -, Z 142
- Kölner Messe, Internationale -, C 112
- «Konaktion» (synthetisches Vitamin K₁), Z 186
- Konkurrenzklause, Revision der Art. 356/360 OR, S 231
- Konstitutionspezifität in der Vitamin-K-Reihe, V 235
- Korrosion der Metalle, Der Einfluß stofflich-chemischer Faktoren auf die -, Z 95
- Kracken; Houdryflow, katalytisches -, Z 45
- Neueste Fortschritte in der Entwicklung der Houdry-Verfahren für katalytisches - und katalytisches Reformen, Z 45
- Kresolen, Synthese von -, Z 185
- Kristallen, Züchten von Äthylendiamintartrat-, Z 44
- Kunsthorn, Das Färben von - in der Masse, Z 98
- Kunststoffe, Die Herkunft der -, B 43
- Kunststoffen, Metallische Überzüge auf -, Z 120
- Kunststoff-Analyse, Analytische Chemie der Plaste (-), B 64
- Kunststoff-Praktikum, B 19
- Kunststoffpulver, Korrosionsbeständige und isolierende Überzüge durch Flammspritzen mit -, Z 219
- L**
- Landwirtschaft, Gärungsgewerbe, Lebensmittel und Hygiene, Z 21, 46, 69, 165, 186
- Landwirtschafts- und Ernährungsindustrie, X. Internationaler Kongreß der -, C 290
- Latex, Studien über die gelbe Fraktion des -, Z 165
- Latexfarben, Pigmentation der -, Z 164
- Viskositätsstabilität der -, Z 164
- Latexfarbenpolymeren, Gefrier-Tau-Studien an -, Z 164
- LAVES, F. C 289
- Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten, Mediziner und Biologen, B 17, 94
- Leichtmetall, Brauerbehälter aus -, Z 95
- Leichtmetallteilen; Granal, ein neues metallisches Strahlmittel zur Oberflächenbehandlung von -, Z 184
- Leichtmetall-Transportfaß, Das -, Z 95
- Leipziger Messe, C 112
- Linolsäure-¹⁴C, Die Herstellung von 8,11-Heptadecadiensäure (Nor-linolsäure) und von -, V 234
- Lipoproteide, Adsorptionschromatographische Möglichkeiten auf dem Gebiete der Plasmu-, V 233
- Löslichkeitsuntersuchungen in quaternären und quiniären Systemen, V 62
- Lues-Präparat, Das Anti-«Spirotrypan», Z 218
- M**
- Magnesium- und Kaliumsulfaten, Rohphosphataufschluß durch Schmelzen mit -, Z 141
- Maleic Anhydride Derivatives, B 18
- «Mareoumar» (3-[1'-Phenyl-propyl]-4-oxycumarin), Z 186
- Maßanalyse (JANDER/JAHN), Band I/II, B 116
- (MEDICUS/POETHKE), B 116
- Maßzahl: Größe, -, Einheit, I. Band, B 94
- Materialprüfung der Technik, Schweizerischer Verband für die -, C 138
- Mechanism, Kinetics and -, B 117
- médications modernes, La lutte contre les maladies de l'accouchement à l'aide des -, 259
- Medizin, Das Phasenkontrastverfahren in der -, B 183
- Meerwasser, Frischwasser aus - durch Sonnendestillation, Z 186
- Gewinnung von Brom aus -, Z 184
- Megum-Verfahren, Gummi-Metall-Verbindungen nach dem -, Z 69
- mélanges binaires, Chaleur de formation des -, V 232
- méso-inositol, Les antagonistes compétitifs du -, V 90
- Metalle, Aluminisierung schützt - bei erhöhten Temperaturen, Z 67
- Metalles, Die Behandlung der Aluminiumabfälle zur Herstellung hochwertiger -, Z 217
- Metallische Überzüge auf Kunststoffen, Z 120
- Metallurgie, Z 20, 67, 95, 118, 164, 184, 217
- Elektrotechnische Anlagen in der chemischen Industrie und -, V 61
- Stromversorgung und Strompreise der chemischen Industrie und -, V 62
- und Allgemeines, B 267
- und Elektrizitätswirtschaft, Chemische Industrie sowie -, V 59
- metallurgischer Betriebe, Rückwirkungen elektrochemischer und - auf die Versorgungszweige, V 61
- Metallverbindungen in Rohpetroleum, Z 45
- Methansynthese durch Hydrieren von Kohlenoxyd, Z 142
- MeyPro-Gum, ein kaltwasserlösliches und alkalibeständiges Derivat des Johannisbrotkernmehls, Z 96

- Microwave Spectroscopy, B 214
 MIESCHER, K. C 40
 Milbenvertilgungsmittel, Z 21
 Milch, Über die Abspaltung von Nicht-Protein-Stickstoff aus Casein durch Lab und ihre Beziehung zur Primärreaktion der Labgerinnung der -, V 93
 Mineralöle und verwandte Produkte, B 65
 MITTASCH, A. C 230
 Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 16, 58, 87, 112, 139, 161, 178, 212, 231, 260, 290
 MOHLER, H. (Rücktritt als Redaktor), 221
 Molecules, Electron Structures of Organic -, B 214
 Molekular-Orbital-Methode; Wasserstoffmolekulation, Elektronengasmethode im Vergleich zur -, V 231
 Moleküls, Die Struktur des freien -, B 214
 Morbus ADDISON und Ulcus ventriculi et duodeni, *Succus Liquiritiae* bei -, Z 69
 mucopolysaccharides, Les - du tissu conjonctif, V 292
Mucor hiemalis, Über die Biosynthese der Carotinoide bei -, V 90
 Mutterkorn, Über gelbe Farbstoffe im -, Z 97
 «Mylar», Polyäthylenterephthalat (-), Z 119
- N**
 Natriumcyanat, Gleichzeitige Erzeugung von Fettalkoholen und -, Z 185
 Naturforschende Gesellschaft Zürich, V 17
 Naturkautschuks, Technische Klassifizierung, Technologie und Anwendung des -, C 259
 Nebennierenrindenhormone, Zur Chemie der -, V 235
 «Nepresol», Z 142
 Nervengewebes, Die Chemie und der Stoffwechsel des -, B 64
 NIGGLI, P. C 86
 nitriles R-CH₂-CN, Sur le mécanisme de la réaction des - avec les composés organo-magnésiens, V 92
 Nobelpreis für Chemie 1953, C 289
 Nobelpreisträger, Dritte Tagung der -, C 178 V 179
 Non-Aqueous Solvents, B 117
 Nor-linolsäure, Die Herstellung von 8,11-Heptadecadiensäure (-) und von Linolsäure-¹³C, V 234
- O**
 Ofenbau, Neuzeitlicher -, V 114
 Öle, Die Fette und -, B 18
 olefinischer Kohlenwasserstoffe, Aluminiumorganische Synthese im Bereich -, Z 185
 Olefinisomerisation, Überblick über die -, Z 185
 onologie, Quelques méthodes d'application des échangeurs d'ions en -, Z 165
 Optische Aufheller, Z 96
 Organic Chemistry, Vol. III und IV, B 265
 - Synthetic -, B 163
 - Synthetic Methods of -, Vol. 6, B 139
 Organic Analysis, Vol. I, B 294
 - Molecules, Electron Structures of -, B 214
 - Reactions, Vol. VII, B 215
 - Synthesis, Vol. 32, B 18
 Organisation Européenne de Coopération Economique, C 16, 58
 organische Chemie, Einführung in die -, B 215
 - Präparative -, B 241
 - Theoretische -, Teile I/II, B 214
 organischen Chemie, Methoden der -, Band VIII: Sauerstoffverbindungen III, B 116
 organo-magnésiens, Sur le mécanisme de la réaction des nitriles R-CH₂-CN avec les composés -, V 92
 Orlon (Tonfilm: Die Geschichte einer Forschung), V 183
 Östrogene, Synthetische -, Z 120
 OSTWALD, W. C 230
 Oto-Rhino-Laryngologie, Erfahrungen mit einem neuen Schleimhautanästhetikum in der -, Z 97
 Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxyd, Z 164
- P**
 PALLMANN, H. C 289
 PAN-Faser, Die -, Z 218
 pantéthine, Une nouvelle synthèse de la -, V 91
 Paper Chromatography, B 19
 - Ink and - in the Printing Process, B 64
 - Pulp and -, Vol. 2, B 19
 Papier aus Glasfasern, Herstellung von -, Z 119
 Papiere aus Quarz- und Keramikfasern, Z 119
 Papierchromatographie, B 162
 Papierelektrophorese, Die -, 145
 Papierindustrie, Aluminium in der -, Z 217
 n-paraffines, Remarque sur la solvation des - en solution benzénique, V 93
 Patente, Neue Schweizer -, 23, 47, 71, 98, 122, 143, 166, 187, 220, 242, 269, 295
 Patentgesetzes, Die Totalrevision des schweizerischen -, 245
 PAULI, W. C 40
 Penicillin aus chemisch definierter Nährlösung, Z 143
 Penicillinproduktion durch pigmentfreie Schimmelpilze, Z 143
 Pentaerythrit, Z 119
 Pentanen und Hexanen, Isomerisierung von -, Z 185
 Perfectionnement Technique, Cinquante ans de -, B 18
 Perfluorcarboxylsäuren, Einige Eigenschaften von -, Z 119
 Perfume, Natural - Materials, B 19
 Perunal, eine hochfeste Aluminiumlegierung auf Al-Zn-Mg-Cu-Basis, Z 95
 Petroleum, Metallverbindungen in Roh-, Z 45
 Petroleumsäuren und -basen, Z 45
 Pflanzenwachstums, Anregung des - durch Terramycin, Z 47
 - Regulatoren des -, Z 22
 Phasenkontrastverfahren, Das - in der Medizin, B 183
 4-Phenyl-piperidin-(4)-alkylsulfone, Synthese und analgetische Wirkung einiger -, Z 186
 Phosphataufschluß, Roh-, V 141
 - Roh- durch Schmelzen mit Magnesium- und Kaliumsulfaten, Z 141
 Phosphatimpfverfahren, Die Wasseraufbereitung nach dem -, Z 164
 Phosphor (Handbuch der analytischen Chemie), B 266
 Photographie, Internationale Tagung für -, C 259
 photographische Aufnahme- und Kopiermaterial: Al-Phot, das - auf Aluminium, Z 217
 Photographisches Institut der ETH, C 111, 260, 289
 photosensitivem Glas, Chemische Bearbeitung von -, Z 142
 Phtalazin- und Pyridazinreihe, Hydrazinderivate der -, Z 98
 Physikalische Gesellschaft Zürich, V 88
 physikalischen Chemie, Thermodynamische Grundlagen der -, B 294
 Physiological Chemistry, Essentials of -, B 241
 Physiologie, Einführung in die chemische -, B 140
 Pigmentation der Latexfarben, Z 164
 Plasma-Lipoproteide, Adsorptionschromatographische Möglichkeiten auf dem Gebiete der -, V 233
 Plaste, Analytische Chemie der - (Kunststoff-Analyse), B 64
 Platinmetalle (Handbuch der analytischen Chemie), B 266
 Polarography, Vol. I/II, B 214
 Polyacrylnitrilfaser; Redon, eine - der Phrix-Gruppe, Z 218
 Polyaddukt, Vom Celluloid bis zum -, B 267
 Polyamidfasern, Das Färben von - mit Cibalanfarbstoffen, Z 218
 - Wissenswertes über -, besonders über Grilon, V 182
 Polyäthylenterephthalat («Mylar»), Z 119
 Polyäthylenterephthalat-Folien, Z 165
 Polycarboxylsäuren, Gewinnung wasserlöslicher - durch Oxydation von Kohle, Z 45
 Polyester, Glasartige -, Z 165
 Polymere, Flüssige - der Acrylester, Z 121
 Polymerisation, Fundamental Principles of -, B 65
 Polymerisationsreaktion, Die Äthylenpolymerisation als Modell für die -, V 41
 Polypeptidketten, Strukturanalyse von -, 198
 Polysaccharide Chemistry, B 140
 Polysaccharides d'intérêt physiologique: Les mucopolysaccharides du tissu conjonctif, V 292
 Polyvinylacetatemulsionen, Verbesserte Portlandementmörtel mit -, Z 142
 POWELL, F. C. C 259
 POWELLS neue Elementarformen der Materie, 173, 180
 Praktikum, Chemisches -, B 66
 - Einführung in das chemische -, B 43
 Präparative organische Chemie, B 241
 präparativen anorganischen Chemie, Handbuch der -, B 116
 Präzisionsgießverfahren, Das -, 73
 Printing Process, Ink and Paper in the -, B 64
 Propionsäurebakterien, Mikrobiologische Synthese von Vitamin B₁₂ mit -, Z 46
 Proteine, Der heutige Stand der chemischen Erforschung der -, 189
 - Einfluß unhydrolysierter Soyabohnen-, Z 164
 - Fortschritte in der Isolierung und Untersuchung der Blut-, Z 218
 Proteingemischen, Fraktionierung von -, 191
 Pulp and Paper, Vol. 2, B 19
 Pyrazinamid, ein neues Mittel gegen Tuberkulose, Z 120
 Pyridazine and Pyrazine Rings, Condensed - (Cinnolines, Phthalazines, and Quinoxalines), B 264
 Pyridazinreihe, Hydrazinderivate der Phtalazin- und -, Z 98
 Pyrolyse comparée du bois, Z 68
 - du bois, de la cellulose, de la lignine et des houilles, Z 165
- Q**
 qualitativen Analyse, Kurze Anleitung zur -, B 117
 Quantenmechanik und Äther, 169, V 180

Quantentheorie der Elementarteilchen, Fortschritte und Schwierigkeiten in der -, V 180
 Quantitative Analysis, B 183
 Quarz- und Keramikfasern, Papiere aus -, Z 119

R

Radiumelemente, Entdeckung der natürlichen Umwandlung der -, V 180
 Raffinal, seine Herstellung und Verwendung, Z 164
 RAMAN-Spektroskopie, Analyse von Gemischen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der -, 286
 Rassemblement européen des Arts Chimiques 1953, Le -, C 86, 138
 Rationalisierungsausstellung Düsseldorf, Große -, C 138
 Räuchermittel, Z 21
 Reactions, Organic -, Vol. VII, B 215
 Réactivité et stéréochimie en série cyclohexanique, 108
 Rechnungswesen der chemischen Industrie, Die Anwendung der grundlegenden betriebswissenschaftlichen Erkenntnisse im -, B 183
 Redon, eine Polyacrylnitrilfaser der Phrix-Gruppe, Z 218
 Reduktion der Carbonylgruppe von Steroiden, Selektive - durch Hefe, V 234
 Referate, Z 20, 44, 66, 95, 118, 140, 163, 184, 216, 242
 Registre suisse des Chimistes, S 213
 - Buts du -, S 290
 - Règlement, M 290
 REICHSTEIN, T. C 230
 residua, Azione - dei trattamenti antiparasitari nei prodotti agrari alimentari, Z 120
 Rheumatherapie mit Butazolidin, Z 97; Corrigendum, Z 121
 rheumatischer Krankheiten, Butazolidin in der Behandlung -, Z 186
 Rimifon, Tuberkulose und -, Z 143
 ROBERT-GREHM-Stiftung, Zürich, V 17
 Rodenticide, Z 22
 Röntgenstrahleninterferenzen, V 179
 Röstverfahren, Die Technik des Wirbelschicht-, Z 163
 Rubber-Stiching, C 58, 87
 Rückblick, Wirtschaftlicher -, 1
 Ruhrgas AG., Gesammelte Berichte aus Betrieb und Forschung der -, B 267

S

II^e Salon de la Chimie 1953, C 58, 86, 138
 Salpetersäure-Verfahren, Wisconsin-, Z 141
 Surmentogenin, Teilsynthese von Cortison und verwandten Stoffen aus -, Z 97
 Sauerländer & Co. in Aarau, 150 Jahre Verlag H.R., C 260
 Sauerstoffverbindungen III; Methoden der organischen Chemie, Band VIII: -, B 116
 Säulenchromatographie, Der Ursprung der -, Z 44
 Säurefester Beton, Z 45
 Säuren und Basen? Was sind -, V 232
 Schädlingsbekämpfungsmittel als Kampfstoffe, 36
 - Anorganische - für Pflanzen, Z 21
 Schaum, B 163
 Schieferöl, Hochtemperatur-, Z 45
 - Zusammensetzung von rohem -, Z 45
 Zusammensetzung von -, Z 45

Schimmelpilze, Penicillinproduktion durch pigmentfreie -, Z 143
 Schlafmittel, Normalen Schlaf erzeugendes -, Z 21
 Schnellgefrierverfahren, Beschleunigtes -, Z 22
 Schrumpfechtbehandlungen, Z 46
 Schutzanstriche für Aluminiumlegierungen im Schiffbau, Z 141
 Schwefel; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: -, B 116, 265
 Schweißen, Aluminothermisches - von Aluminiumkabeln, Z 164
 SCHWEIZER, CH. (Redaktion), 221
 Schweizerische Chemische Gesellschaft, C 16, V 88, 231
 Schweizerischer Chemiker-Verband: Ausschlüsse, M 178
 Chemiker-Register, Schweizerisches -, M 139, 161, 290
 Chimia, Redaktion der -, 221
 Delegation, M 139
 Erfinderschutz, M 139
 Generalversammlung 1953, C 87
 - Protokoll der -, M 112
 Herbsttagung, M 212
 Mitglieder, Neue -, M 16, 58, 87, 113, 139, 178, 231, 263
 Mitgliederverzeichnis, M 178
 Mitteilungen, M 16, 58, 87, 112, 139, 161, 178, 212, 231, 260, 290
 Stellenvermittlung, M 212
 seltenen Erden, Elektrolytische Trennung der -, V 90
 silicenes, Les - et leurs applications industrielles, 25
 Société Suisse de Chimie, V 88, 231
 Solanum-Arten, Über die Zucker der Alkaloidglykoside von -, V 234
 solvation, Remarque sur la - des n-paraffines en solution benzénique, V 93
 Solvents, Chemical Analysis of Industrial -, B 215
 - Non-Aqueous -, B 117
 Spectroscopy, Microwave -, B 214
 Spektroskopie, Analyse von Gemischen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der RAMAN-, 286
 «Spirotrypan», Das Anti-Lucs-Präparat -, Z 218
 Sprengstoffe: Prüf- und Untersuchungsmethoden, V 16
 Stahl, Aluminiumüberzüge auf - nach verschiedenen Methoden, B 118
 stählerne Gefäße, Berechnung der Ausmauerung -, B 140
 Standesfragen, S 178, 213, 231, 290
 STAUDINGER, H. C 289
 stéréochimie, Réactivité et - en série cyclohexanique, 108
 Sterilisierverfahren, Hoch-Kurz- von flüssigen Lebensmitteln durch Dampf-injektion, Z 22
 Steroiden, Die Totalsynthese von D-homo-, V 235
 - Selektive Reduktion der Carbonylgruppe von - durch Hefe, V 234
 STOLL, M. C 58
 Strahlmittel zur Oberflächenbehandlung von Leichtmetallteilen; Granul, ein neues metallisches -, Z 184
 Strahlung, Biochemische Wirkung der ionisierenden -, V 180
 Strahlungsforscherkonferenz, C 259
 Strahlungsheizung; Neuzeitlicher Ofenbau, Steigerung der Wirtschaftlichkeit, neueste Erkenntnisse auf dem Gebiete der -, V 114

Strangpressen von Eisen und Stahl, Ugine-Séjourner-Verfahren zum -, Z 67
 Strombedarf der Elektrochemie, V 59
 - elektrothermischer Verfahren, V 60
 Stromversorgung und Strompreise der chemischen Industrie und Metallurgie, V 62
 Struktur, Die - des freien Moleküls, B 214
 Strukturanalyse von Polypeptidketten, 198
 Substitutionsreaktionen, Über den Mechanismus der Additions- und -, 273
 succinylcholine, La - et les agents curarissants à durée d'action brève, Z 21
 Succus Liquiritiae bei Morbus ADDISON und Ulcus ventriculi et duodeni, Z 69
 «Sulfarhol Berna», Therapeutische Erfahrungen mit -, Z 97
 Sulfosäuregruppe, Wirkung der - auf aromatische Systeme, V 89
 Superinfektionen, Todesfälle infolge - bei der Antibiotictherapie, Z 69
 Superphosphat, Erhöhung der Aufnahmefähigkeit von - für Ammoniak, Z 44
 Superphosphate, Angereicherte und konzentrierte -, Z 141
 Synthese, Arzneimittel-, B 265
 - von β -Carotin, Zur Kenntnis der biochemischen -, V 234
 - von D-homo-Steroiden, Die Total-, V 235
 Synthetic Methods of Organic Chemistry, Vol. 6, B 139
 - Organic Chemistry, B 163
 synthetisches Antihistaminicum; «Allercur», ein neues -, Z 218
 synthetischer Brennstoffe, Unwirtschaftlichkeit der Gewinnung -, Z 185
 synthetische Elastomere, Hydrierte -, Z 218
 synthetische Fasern, Neue -, Z 96
 - Symposium über -, Z 96
 synthetischer Fasern, Chemie voll-, 222
 synthetischen Hochmolekularen, Grundriß der Technologie der -, B 66
 Synthetische Östrogene, Z 120
 Synthetischer Zucker, C 260

T

Tautomerie einiger neuer Heterozyklen, Die Struktur und -, V 161
 - Zur Kenntnis der Amid-Iminol-, V 161
 Technische Brennstoffchemie, B 267
 technischen Chemie, Grundriß der -, Teil IV, B 267
 Technologie, Chemische -, Band 5, B 267
 - Lehrbuch der chemischen -, B 163
 Temperatur- und Betriebssteuerung, Automatische - für gasbeheizte Öfen, V 115
 Terramycin, Anregung des Pflanzenwachstums durch -, Z 47
 - Einheitliche hypothetische Grundsubstanz für Aureomycin und -, Z 46
 Terylen, Anwendung von -, Z 165
 Textilchemischer und Coloristischer Vereine, Kongreß der Internationalen Föderation -, C 87, V 263
 Textilfasern, Chemische -, Filme und Folien, B 65
 Textilien, Über das Aufhellen von - mit Fluoreszenzsubstanzen, V 181
 Textil-Rundschau, B 241
 Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie, B 294
 Thiopyryliumsalze, Über -, V 92
 Thiosemicarbazone zur Tuberkulosebekämpfung, Z 21

- TIMMERMANS, J. C 16
 Titanvorkommen, C 290
 Tonerde, Dehydration von Äthylalkohol über -, Z 164
 Trinkwasserdesinfektion durch elementares Jod, Z 186
 Trithione, Über die Sparheizwirkung der -, Z 67
 Tuberkulose; Pyrazinamid, ein neues Mittel gegen -, Z 120
 und Rimifon, Z 143
 Tuberkulosebekämpfung, Thiosemicarbazone zur -, Z 21
- U
 Überzüge, Korrosionsbeständige und isolierende - durch Flammspritzen von Kunststoffpulver, Z 219
 Uguine-Séjournet-Verfahren zum Strangpressen von Eisen und Stahl, Z 67
 Ulcus ventriculi et duodeni, *Succus Liquiritiae* bei Morbus Addison und -, Z 69
 ultraroten Strahlen, Vervielfältigungsverfahren mit -, Z 120
 Ultraschall macht Fett und Öl aus tierischen Zellen frei, Z 119
 Verzinnung von Aluminium mit Hilfe von -, Z 67
 Universität Zürich, Die Anlage für flüssigen Wasserstoff an der -, 80, V 89
 Unkrautvertilgungsmittel, Z 21
 - kann Entwicklung von Treibhaustomaten begünstigen, Z 46
- V
 vapeurs alcooliques, Nouveau procédé d'alcoolisation des vins spéciaux par diffusion graduelle des -, Z 69
 Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken (VCT), C 111
 Verfahrenstechnik, 24 grundlegende Vorträge über chemisches Apparatewesen und -, B 94
 Versammlungen, Kongresse, V 16, 41, 59, 88, 114, 161, 179, 231, 263, 292
 Vervielfältigungsverfahren mit ultraroten Strahlen, Z 120
 Verzinnung von Aluminium mit Hilfe von Ultraschall, Z 67
 Viren, Physikalische Chemie der -, V 17
 Viskositätsstabilität der Latexfarben, Z 164
 Vitamin B₁₂, Mikrobiologische Synthese von - mit Propionsäurebakterien, Z 46
 Vitamins B₁₂, Beitrag zur Kenntnis des -, Z 186
 Vitamin-K-Reihe, Konstitutionsspezifität in der -, V 235
 Vitamine, Chemie und Technik der -, B 65
- W
 Wärmeabgabe, Die - von strömendem Heiß- und Sattedampf, B 19
 Wasser, Vom -, Band XIX, B 267
 wasserabstoßenden Ausrüstung, Die Entwicklung der -, Z 46
 Wasserabstoßendmachen mit Farbstoffen, Z 46
 Wasseraufbereitung, Die - auf dem Phosphatimpfverfahren, Z 164
 Wasserstoff, Die Anlage für flüssigen - an der Universität Zürich, 80, V 89
 - Flüssiger -, V 88
 Wasserstoffmolekulation, Elektronengasmethode im Vergleich zur Molekular-Orbital-Methode, V 231
 WERDEN-Stiftung, Prof.-J.-, C 138
 Werkstoffgebiet, Fortschritte auf dem -, 3; Korrigenda, 100
 Werkstoffkunde, Taschenbuch der Farben- und -, B 117
 WETTSTEIN, A. C 230, 235
 WILHELM, A. C 160
 Wirbelschicht-Röstverfahrens, Die Technik des -, Z 163
 Wirtschaft, 22, 70, 121, 166, 219, 268
 wirtschaftlichen Zusammenschluß Europas, Bestrebungen für den politischen und -, V 236
 Wirtschaftlicher Rückblick, 1
 Wisconsin-Salpetersäure-Verfahren, Z 141
 WIZINGER, R. C 86
 Wolle, Einfluß der Düngung auf die Beschaffenheit der -, Z 165
- Z
 ZEERLEDER, A. V. C 289
 Zeitschriften, B 241
 Zelle, Mikroskopische und chemische Organisation der -, B 64
 zéolythes dérivées: Caolins, -, réactions championiques, 82, V 93
 Zinnforschung, C 259
 Zucker der Alkaloidglykoside von *Solanum*-Arten, Über die -, V 234
 - Synthetischer -, C 260

Wirtschaftlicher Rückblick

Auszug aus der Präsidialadresse von Dr. A. WILHELM

gehalten an der 72. ordentlichen Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie
am 12. September 1952 in Locarno

Wohl sind wir vor Rückschlägen nicht verschont geblieben, aber wenn wir uns all die spannungsgeladenen Konflikte vergegenwärtigen, die die Menschheit heute bedrücken, so dürfen wir doch mit großer Genugtuung vermerken, daß unsere Wirtschaft in der Mehrzahl ihrer Sparten und unsere Wissenschaft in allen ihren Disziplinen an äußerem Prestige gewonnen und im inneren Gefüge eine bedeutende Festigung erfahren haben. Aber mehr denn je braucht unser Land den Genius des Wissenschaftlers, die Intelligenz und die Ausdauer des technischen Gestalters, die Phantasie und die Unternehmungslust des Industriellen.

Rußland, seine Satelliten und der potentiell so gewaltige Chinamarkt kehren uns mehr und mehr den Rücken. Ihre eigene Chemie hilft ihnen, ihren Weg der Isolierung mit Erfolg zu beschreiten. Die Verkaufsorganisationen der schweizerischen chemischen Industrie sind in den letzten Jahren in den osteuropäischen Ländern wesentlich geschwächt, wenn nicht gänzlich zerschlagen worden. In China scheint uns ein ähnliches Schicksal bevorzustehen.

Aber noch weiteres Unheil droht uns aus dem Osten. Die neuentstandenen Nationalstaaten, angefangen von Ägypten über Persien, Indien, Pakistan, Burma, Indonesien, Malaya, Indochina, Philippinen bis nach Japan, stehen in einem ununterbrochenen Abwehrkampf gegen den zermürbenden Einfluß äußerer und innerer Feinde. Welches der Ausgang des Kampfes sein wird, ist heute ungewiß. Mit dem Schicksal dieser Länder steht und fällt einer der wichtigen Aktivposten des europäischen Welthandelssystems, in dem sich die Schweiz von jeher eine respektable Position zu sichern wußte.

Auch die südamerikanischen Staaten, die in ihrer Totalität ein wichtiges Absatzgebiet unserer schweizerischen chemischen Industrie darstellen, sind noch weit davon entfernt, jene Kontinuität erreicht zu haben, die eine organische Fortführung unserer gegenseitigen Austauschbeziehungen erwarten ließe. Periodisch werden unsere Lieferungen durch abrupte Maßnahmen gestört und abgedrosselt, wodurch der Wille zu einer intensiven Zusammenarbeit mit diesen aussichtsreichen Zukunftsländern nur allzuoft zum Schaden beider Partner gelähmt wird.

Der amerikanische Protektionismus, unterstützt durch Maßnahmen wie der «Buy American Act», entzieht in diesem monopolfeindlichen Land einen gewichtigen Teil

seiner wirtschaftlichen Austauschmöglichkeiten dem freien internationalen Konkurrenzkampf. Die Schranken wirken um so einschneidender, je mehr Amerika sich mit der Weltwirtschaft verflucht, je mehr es seine Anstrengungen zusammen mit den europäischen Staaten darauf richtet, auf allen Kontinenten die wirtschaftlich zurückgebliebenen Völker in den Rang vollwertiger Glieder einer großen, freien Austauschgemeinschaft zu erheben. Es sei an dieser Stelle der erfreuliche Entscheid des amerikanischen Präsidenten in der Frage der Uhrenzölle besonders erwähnt. Es handelt sich hier um einen Entschluß, dem neben der praktischen Bedeutung für unser Land große grundsätzliche Tragweite beizumessen ist. Wir möchten ihn als gutes Omen für die Zukunft der wirtschaftlichen Beziehungen unseres Landes mit der amerikanischen Schwesterrepublik deuten.

Die Dollardefizite gegenüber Asien, Südamerika und Westeuropa entwickeln sich nachgerade zu einer chronischen Krankheit, die sich der Rekonvaleszenz der Weltwirtschaft als großes Hindernis in den Weg stellt. Sie gehen letzten Endes größtenteils zu Lasten des amerikanischen Steuerzahlers und treten dadurch in das Spannungsfeld innenpolitischer Erwägungen. Auf die Dauer ist die Zusammenarbeit auf dieser unökonomischen Basis, so positiv sie auch gewertet werden muß, untragbar. Nur ein gegenseitiger, von keinen unnatürlichen Barrieren verhinderter Warenaustausch, der auf dem Prinzip des *do ut des* aufgebaut ist, kann das Gleichgewicht der beiden Welten, sie heißen heute so prosaisch Hart- und Weichwährungszonen, wiederherstellen und damit den Boden vorbereiten für die Abschaffung der Hemmnisse, die auch der Wiedererstehung eines reibungslosen internationalen Kapitalverkehrs entgegenstehen. Der Schweiz mit ihrem Kapitalreichtum bleibt in dieser Beziehung eine dankbare Aufgabe zu lösen.

Die unmittelbarste und gefährlichste Quelle der Bedrohung erwächst uns gegenwärtig aus der Rückfälligkeit der Liberalisierungspolitik unter den Mitgliedern der Europäischen Zahlungsunion. Unsere handelsvertraglichen Beziehungen waren in den letzten Monaten durch den Kampf charakterisiert, den wir zur Aufrechterhaltung der eben neugewonnenen Austauschbeziehungen zu führen hatten. Wir werden diesen Kampf auch künftighin mit den härtesten uns zur Verfügung stehenden Waffen zu führen haben. Die Industrie stellt in diesem Zusammenhang mit großer Befriedigung fest,

daß unsere schweizerischen Verhandlungsdelegationen bestrebt sind, sich bei unsern Abnehmerländern an Ort und Stelle mit den Verhältnissen vertraut zu machen. Dem Bestreben unserer Behörden, die Verhandlungsdelegationen mit hervorragenden Fachleuten auszustatten, zollen wir unsere ganz besondere Anerkennung. Viele Positionen unseres chemischen Exportes haben in der letzten Zeit bedauerliche Einbußen erlitten. «Exliberalisierte Positionen» ist der wohlklingende *terminus technicus*, den die Phantasie der Handelsvertragsspezialisten dafür geprägt hat. Aber damit nicht genug, die Liberalisierung wird überragt von dem Gespenst der autonomen Erhöhung oder der Neuinkraftsetzung von Zöllen, wie wir das im Falle Italien, Deutschland und Frankreich in der jüngsten Vergangenheit erleben mußten. Frankreich dekretierte diesen Sommer auf die Einfuhr von Farbstoffen, die den im Inland hergestellten Produkten entsprechen, einen Wertzoll von 30%. Im gleichen Moment begaben sich seine Delegierten frohgemut nach Genf, um im Schoße des GATT, d. h. des «General Agreement on Tariffs and Trade», über die von Frankreich vorgeschlagene etappenweise Ermäßigung aller bestehenden Zölle um 30 % zu beraten. Diese Logik entspricht allerdings nicht dem Geiste DESCARTES, der vom Präsidenten des «Comité Chimique» der OECE in Paris von diesem Pulte aus angerufen wurde, als er vor drei Jahren für die gedeihliche Zusammenarbeit aller chemischen Industrien auf internationalem Boden vor uns plädierte. Vor bald zweihundert Jahren hat der neapolitanische Nationalökonom, Abate FERDINANDO GALIANI, das Weltbild für das Jahr 1900 entwerfend, nach Paris folgendes geschrieben: «... chaque nation ayant perfectionnée son agriculture et ses arts, se suffira à elle-même, et les sottes lois favorables à l'exportation et contraires à l'importation détruiront tout commerce; car, lorsque tout le monde veut donner et personne ne veut recevoir, il en arrive que personne ne donne ni reçoit rien!» – Wäre es nicht zeitgemäß, den Inhalt dieses Briefes, und zwar mit dem gleichen Bestimmungsort, heute wiederum der Post anzuvertrauen?

Mit der Entwicklung in Frankreich sind wir bei den Gefahren angelangt, die uns aus der gegenwärtigen tiefgreifenden Umgestaltung der Konkurrenzverhältnisse in der chemischen Industrie selbst entstehen. Der Aufstieg dieses Industriezweiges hält weiter an, in Amerika, in Europa, neuerdings auch in einzelnen Ländern Asiens, insbesondere in Japan. Umfangreiche Investitionen für den weiteren Ausbau von Fabrikationsanlagen und Vertriebsorganisationen sind beschlossen worden. «The President's Material Policy Commission» in Washington hat soeben einen Bericht über die Versorgung der Welt mit Rohmaterialien und Kraftquellen veröffentlicht. Die Verfasser, die darin auch die Verbrauchsziffern für einzelne Chemikalien, und zwar für die nächsten fünf- und zwanzig Jahre, voraussagen, scheinen allerdings zu vergessen, daß es im Aufbau prozeß der chemischen wie auch der andern Industrien Zeiten der Rückschläge,

Ruhepausen der Akkommodationen geben muß. Allzu leicht wird heute übersehen, daß der Aufstieg der letzten Jahre sich doch weitgehend unter kriegs- und rüstungsbedingten Voraussetzungen vollzogen hat.

Auch die englische chemische Industrie hat eine bedeutende Ausweitung ihrer Produktionskapazität erfahren. Die ICI hat sich durch ihre diesjährige Kapitalerhöhung neue Mittel im Umfange von 20 Millionen Pfund für den weiteren Ausbau beschafft, wodurch die Totalinvestitionen dieses Konzerns seit Ende des Krieges auf 90 Millionen Pfund angewachsen sind.

Der kürzlich veröffentlichte Bericht der ehemals in der deutschen I.G. Farbenindustrie zusammengeschlossenen Werke verzeichnet folgende Umsatzzahlen: Für das Jahr 1949: annähernd 1 Milliarde DM, für 1950: 1,5 Milliarden DM, für 1951: 2,2 Milliarden DM. Der Produktionsindex der deutschen chemischen Industrie, verglichen mit 1936, ist heute auf 151 angewachsen, wobei Ostdeutschland nicht mitgerechnet ist.

Wenn diese gewaltig gesteigerte Leistungsfähigkeit der chemischen Industrie gesamteuropäisch auch ein großes Aktivum darstellt, so hat sie für unsere schweizerischen Verhältnisse auf die Dauer doch eine wesentliche Verschärfung der Konkurrenzlage zur Folge.

Wollen wir weiter an der Spitze der Exportländer chemischer Produkte verbleiben, so erfordern die Wandlungen, die im Auslande vor sich gehen, eine Anspannung all unserer Kräfte.

Noch eine letzte Gefahr soll hier nicht unerwähnt bleiben. In unserem demokratisch organisierten Staatswesen gesellen sich zu den Privatunternehmen auch vorzüglich geleitete Betriebe der öffentlichen Hand. Sie beliefern uns in wichtigen Ausgangsprodukten, wie Salz, Salzsole, Alkohol. Es wäre sehr zu wünschen, daß der Monopolbetrieb der Alkoholverwaltung uns zu den gesetzlich eindeutig stipulierten Bedingungen beliefern möge und uns nicht dauernd gegenüber der Konkurrenz im Ausland durch überhöhte Preise in eine benachteiligte Situation versetzen. Wir glauben, daß auch staatliche Betriebe, die in der Demokratie Bestand haben wollen, die internationalen Maßstäbe nicht mißachten dürfen, besonders wenn sie bedenken, daß zusätzliche Belastungen nie auf die heute schon allzu scharf umkämpften Auslandsmärkte abwälzbar sind.

Um die Zukunftsprognose für unser Land zu stellen, wollen wir nun aber auch die Aktiven streifen, die das weitere Schicksal unseres Industriezweiges begünstigen.

Europa ist in den letzten Jahren wieder zusehends stärker geworden, und zwar in politischer, in sozialer und in wirtschaftlicher Hinsicht. Die sich einigenden Kräfte haben über die Desintegration gesiegt. Der Anstieg der gesamteuropäischen Handelsvolumina ist ein Beweis für den fortschreitenden Erholungsprozeß der europäischen Länder. Im Rahmen der Zahlungsunion hat die Schweiz gemäß der kürzlich erfolgten Veröffentlichung der Verrechnungsstelle im Laufe von zwei Jahren zahlungsbilanzmäßig einen Nettoüberschuß von

300 Millionen Franken erzielt. Was die chemische Industrie anbelangt, so bedeutet das Jahr 1951 für unsere Warenausfuhr ein Rekordjahr. Im Durchschnitt der drei letzten Vorkriegsjahre 1936–1939 belief sich der Export chemischer Produkte auf 164 Millionen Franken. Bis zu den Jahren 1949/1951 hat sich diese Zahl beinahe vervierfacht. Der Monatsdurchschnitt ist von 14 auf 53 Millionen gestiegen. In den ersten sieben Monaten dieses Jahres hielt sich diese Zahl auf der Höhe von 54 Millionen Franken. Dabei haben wichtige Zweige empfindliche Rückschläge erlitten, so namentlich der Farbenexport und in einem geringeren Ausmaße auch der Export von synthetischen Riechstoffen.

Alle Länder Europas sind sich wirtschaftlich nähergekommen. Vereinbarungen wie das außerordentlich wichtige Montanabkommen zeigen, daß das solidarische Handeln auf unserm Kontinent über die nationalen Grenzen hinweg an Boden beträchtlich gewonnen hat. Die praktischen Auswirkungen solcher Integrationsvorgänge sind allerdings schwer übersehbar. Es wäre deshalb verfrüht, wollte man sie vom schweizerischen Standpunkt aus heute schon abschließend beurteilen. Durch unsere Beteiligung an solchen Abkommen begeben wir uns eines Teils der scharfen Waffen, die wir in unsern bilateralen Verträgen einzusetzen vermochten. Aber dennoch wird auch die chemische Industrie nicht darum herumkommen, weittragende Entschlüsse hinsichtlich ihrer Koordination auf europäischem Boden zu treffen, wobei sie allerdings getreu ihrer liberalen Wirtschaftsauffassung eine Beteiligung der Regierungen an solchen Verständigungen ablehnen muß.

Asien und seine vielen neuentstandenen Nationalstaaten benötigen, wenn sie vor der Revolution bewahrt werden sollen, die Unterstützung der differenzierten und mit asiatischen Gegebenheiten besonders vertrauten europäischen Industriestaaten. Die Schweiz steht unter den Anwärtern für diese Mitarbeit auf einer hohen Stufe der Rangliste. Ihre kolonialgeschichtlich unbelastete Vergangenheit erhebt sie zu einem privilegierten Verhandlungspartner für den Asiaten.

Südamerika appelliert an unsern Willen zur Mitarbeit an der Erschließung seiner vielversprechenden Reich-

tumsquellen. Eine brasilianische Delegation, die wir im Namen der chemischen Industrie diesen Frühling in Basel empfangen haben, überzeugte uns von dem Prestige, das die Schweiz in Lateinamerika genießt. Dasselbe muß unsere Industriellen veranlassen, die wirtschaftlichen Möglichkeiten in diesen Ländern unter dem Gesichtspunkte der schweizerischen Mitarbeit erneut zu überprüfen. Allerdings wird es nicht damit getan sein, den traditionellen Warenaustausch weiterzupflegen. Man verlangt von uns heute im Westen und insbesondere im Osten fabrikatorisches und administratives «*know-how*», das sich in den wirtschaftlich noch nicht ausgereiften Ländern eher zu einem «*show-how*» herauskristallisiert.

Die Vereinigten Staaten haben in der kurzen Spanne der Nachkriegszeit, wenn auch da und dort unter bedauerlicher Verkennung der Leistungen der alten Kolonialmächte, ein neues, stark gefügtes Gegengewicht gegen das Chaos aufgerichtet. Auf den großen Handelsstraßen der Welt, in Europa und vor allem in Ostasien vollziehen sich auch unsere schweizerischen kommerziellen Beziehungen in der Atmosphäre des Gleichgewichts, das in großem Ausmaß der amerikanischen Kraftentfaltung zu verdanken ist. Die Schweiz hat aus ihren eigenen Kräften heraus zur Stärkung dieses Gleichgewichts wirkungsvoll mitgearbeitet. Das Urteil des Auslandes über die Rolle der Schweiz in der gegenwärtigen Phase der europäischen Geschichte zeigt die Richtigkeit unseres Weges, aus eigener Kraft und aus der Selbstbestimmung unseres Schicksals heraus die Verteidigung unseres Landes zu organisieren und durch den Ausbau unserer wirtschaftlichen Verflechtung mit dem Ausland unsern bescheidenen Beitrag zur wirtschaftlichen Gesundung der Welt zu leisten.

Die junge Generation, die heute öfters zum Pessimismus neigt, die die Flinte im Angesicht der zeitlich bedingten Schwäche von Europa nur allzugern ins Korn wirft, möge von den verantwortlichen Leitern der Chemie vernehmen, daß sie das Vertrauen in die Leistungsfähigkeit unserer Wissenschaft, die Durchschlagskraft unserer Industrie und damit den Glauben an die zukünftige Prosperität unseres Landes nicht verloren haben.

C.S.

Fortschritte auf dem Werkstoffgebiet

Von Dr. LUIGI PIATTI

Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

Die stets steigenden Anforderungen, die die *chemische Industrie* an ihre Reaktionsgefäße und Apparaturen stellt, bedingen eine zunehmende Beschäftigung mit den Fragen der Werkstoffe. Stärkerer Beanspruchung der Materialien durch Temperatur und Druck steht die Forderung nicht zu großer Wandstärke und guter Wärmeleitfähigkeit gegenüber. Außerdem sollen diese Werkstoffe kor-

rosionsbeständig sein, dürfen die in den daraus verfertigten Apparaturen ablaufenden Reaktionen nicht stören und die erzeugten Produkte weder verfärben noch verunreinigen. Zu allem darf das Material nicht zu teuer sein und es soll eine lange Lebensdauer besitzen.

Es ist daher eine logische Folge dieser Entwicklung, daß sich in manchen Ländern außer dem Sonderfach des

Korrosionsingenieurs auch ein solches des Werkstoffchemikers ausgebildet hat. Besonders wertvoll ist es dazu, daß die Werkstoffverbraucher selbst die Bedeutung dieser Fragen erkannt haben.

Zahlreiche Veröffentlichungen haben daher Probleme zum Gegenstande, die die Eigenschaften von Werkstoffen betreffen, ihr Verhalten gegenüber der Einwirkung chemischer Agenzien, die sich vielfach als Werkstoffzerstörung – als Korrosion – äußert, ihre Herstellung, ihre zweckmäßige Verwendung, sowie gesammelte Erfahrungen mit solchen Materialien^{1, 2, 3, 4}.

Es soll nun hier ein Überblick über diese Veröffentlichungen gegeben werden; *keineswegs erschöpfend* allerdings, denn eine umfassende Zusammenstellung aller dieser Arbeiten würde weit über den Rahmen einer solchen Übersicht gehen, wie sie hier vorgesehen ist. Zweck dieses Berichtes ist es vielmehr, *die Tendenzen* zu zeigen, die sich auf dem Gebiete der Werkstofftechnik bemerkbar machen, Hinweise auf mehr in Gebrauch kommende Materialien zu geben, über deren Vor- und Nachteile zu berichten und über die Richtungen zu sprechen, in denen die Korrosionsforschung geht.

Es soll dabei folgende Reihenfolge der Hauptgruppen eingehalten werden:

Gußeisen und Stähle
Warmfeste Werkstoffe
Nichtrostende Stähle
Plattierte Stähle
Nickel und Nickellegierungen
Nichteisenmetalle
Neuere Metalle
Organische Werkstoffe
Graphit und Kohle
Email, Glas und Steinzeug

Gußeisen und Stähle

Auf dem Gebiete des *Gußeisens* ist insbesondere auf die Entwicklung in der Fabrikation von *duktilem Gußeisen* (Sphäro- oder Nodular-Guß)⁵ hinzuweisen. Dieses Produkt unterscheidet sich von dem üblichen Guß dadurch, daß der Graphit im Gefüge nicht in Form von Blättchen, sondern als Kugeln vorhanden ist. Die Festigkeitseigenschaften dieses Werkstoffes erhöhen sich durch diese andere Struktur des Graphites gegenüber dem üblichen Gußeisen um ein Mehrfaches und kommen denjenigen von Stahl nahe. Das Produkt ist dann formveränderlich, duktil⁶. Die Ausbildung des Kugelgraphits wird durch Zusatz von Magnesium⁷ (als Nickel-Magne-

sium) oder von Cer⁸ zur Schmelze erreicht⁹. Das Gefüge von Sphäro-Guß kann perlitisch, perlitisch-ferritisch oder ferritisch sein. Für den chemischen Apparatebau bemerkenswert ist die Tatsache, daß sphärolitischer Guß vorteilhaft ist bei der Einwirkung von 10prozentiger Natronlauge bei 50°C, bzw. von 10prozentiger Ammonsulfatlösung bei 20°C. Das gleiche gilt für saure Lösungen, insbesondere, wenn das Nodular-Gußeisen ferritische Grundmasse hat. In belüftetem Seewasser besteht praktisch kein Unterschied im Verhalten der beiden Sorten von Gußeisen¹⁰.

Kohlenstoff-Stähle bzw. niedriglegierte Stähle werden im allgemeinen dort verwendet, wo es sich hauptsächlich um Fragen der Festigkeit handelt und wo die Gefahr einer abtragenden Korrosion weniger groß ist.

Es sind aber dabei Erscheinungen zu beachten, wie die in alkalischen Medien auftretende und als *Laugensprödigkeit*¹¹ bekannte interkristalline Korrosion^{12, 13}.

Solche interkristalline Angriffe entstehen unter bestimmten äußeren Bedingungen dann, wenn in einem derartigen Stahl Spannungen, wie auch Gefügespannungen, vorhanden sind. Gefügespannungen wieder können insbesondere bei legierten Stählen auftreten, die auf hohe Festigkeit vergütet sind.

In einem Autoklaven, der zu einer Amidierung diente, brachen die zum Befestigen des Rührflügels dienenden Schrauben jeweils nach einer Betriebszeit von einigen Wochen. Diese innerhalb des alkalischen Mediums befindlichen Schrauben bestanden aus einem niedriglegierten Chrom-Nickel-Stahl mit 0,56% Chrom und 3,38% Nickel; er hatte eine Zugfestigkeit von 79,1 kg/mm² und eine Streckgrenze von 67,0 kg/mm², während seine Kerbzähigkeit 21,6 mkg/cm² betrug. Die Untersuchung der Bruchstellen zeigte die bekannte Laugensprödigkeit in typischer Form. Diese Erscheinung kann nun auf zwei verschiedenen Wegen verhindert werden, und zwar durch

- a) das Anbringen eines solchen Schutzüberzuges auf der Oberfläche des Stahles, der die Berührung des alkalischen Mediums mit dem gefährdeten Stahl mit Sicherheit verhindert, und
- b) die Verwendung eines Stahles, der möglichst frei von Gefügespannungen ist.

Während ein nach a) porenfrei und festhaftend galvanisch aufgebrauchter Nickelüberzug sich wohl gut bewährte, erwies sich, entsprechend b), die Verwendung eines mit Aluminium beruhigten, feinkörnigen Kohlenstoff-Stahles wirtschaftlich als günstiger. Aus diesem Werkstoff hergestellte Schrauben haben sich dann in längerer Betriebszeit bewährt^{13a}.

⁸ British Cast Iron Research Association.

⁹ M. BALLAY, R. CHAVY und J. GRILLIAT, Rev. Nickel 1952, April-Mai-Juni, S. 36.

¹⁰ A. B. EVEREST, Inst. Brit. Foundrymen, Paper No. 963: vgl. Chem.-Ing.-Techn. 22, 522 (1950); 23, 276 (1951).

¹¹ F. N. SPELLER, Corrosion: Causes and Prevention, 3. Auflage, New York und London 1951, S. 454.

¹² J. J. HARWOOD, Corrosion 6, 249, 290 (1950).

¹³ A. BUKOWIECKI, Chimia 6, 164 (1952).

^{13a} Versuche der Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur.

¹ Vgl. auch L. PIATTI, Schweiz. Arch. 17, 80 (1951); Chem. Rdsch. 1951, Nr. 9 und 10; Techn. Rdsch. Sulzer 1952, Nr. 1, 21.

² E. RABALD, Chem.-Ing.-Techn. 22, 497 (1950); E. RABALD, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 1. Bd., S. 935; München-Berlin 1951.

³ W. KRAUSKOPF, Metall- und Legierungsregister, München 1950.

⁴ Symposium, Ing. Eng. Chem. 42, 1951 (1950); 43, 2193 (1951).

⁵ Chem. Trade J. and Chem. Eng. 1946, 728.

⁶ A. P. GAGNEBIN, K. D. MILLIS und N. B. PILLING, Iron Age 168, No. 7, S. 77 (1949).

⁷ The Mond Nickel Company Ltd., London.

Die Oberflächenbehandlung von Stahl und Eisen ist wichtig, wenn man die Beständigkeit des Materials und damit seine Lebensdauer erhöhen will. So kann die Widerstandsfähigkeit von Stahloberflächen gegen angreifende Medien, wie 3prozentige Kochsalzlösung bzw. Verbrennungsgase durch *thermisches Verchromen* wesentlich verbessert werden. Dieses Verfahren ist auch als *Inkromieren* bekannt. Dazu wird eine Diffusionsschicht durch Behandeln des Stahles mit Chromfluorid in der Hitze erzeugt¹⁴. Eine festhaftende Oberflächenschicht kann auch durch Eintauchen des Metalles in eine etwa 3–8prozentige *Alkaliarseniatlösung*¹⁵ gebildet werden. Zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit wurde auch die Behandlung der Metalloberfläche mit einer solchen Lösung von *Aluminiumphosphat* empfohlen¹⁶, die die 7- bis 12fache Gewichtsmenge PO_4 im Vergleich zum Aluminium enthält und deren pH-Wert zwischen 1,9 und 4 liegt. Schwierig heizbare Metalle und Legierungen, wie silicierte und korrosionsbeständige Stähle, werden zweckmäßig mit Säuren so gebeizt, daß man auf das *Beizbad* oder das Beizgut *Ultraschallschwingungen* einwirken läßt¹⁷. Zu der Oberflächenbedeckung durch *Metallspritzen* wurde bemerkt¹⁸, daß die Zugfestigkeit des Spritzbelages gering ist. Alle solche Beläge sind spröde und porös. Ein Korrosionsschutz wird beim Spritzen dann erreicht, wenn das aufgebraute Metall anodisch zum Grundmaterial ist. Stahl muß daher mit Aluminium oder mit Zink gespritzt werden. Eine Möglichkeit, örtlich ohne Hitzeanwendung an Gußeisen oder Stahl Material aufzutragen, das mit dem Grundstoff unlösbar verbunden ist, bietet das *Toraxier-Verfahren*¹⁹. Es können so Außen- oder Innenflächen, z. B. Bohrungen, die infolge Verschleiß oder Fehlbearbeitung ein Fehlmaß aufweisen, verbessert werden. Der Auftrag ist bearbeitbar und er kann auch rostbeständig sein.

Der Schutz der Oberflächen von Eisen und Stahl durch korrosionsverhütendes Papier²⁰ oder durch Verwendung einer *schützenden Atmosphäre*^{21, 22} hat weitere Verbreitung gefunden. Zur korrosionssicheren Verpackung gebraucht man Papiere, die mit Chemikalien getränkt sind, wie etwa Dinatriumphosphat, Natriumnitrit oder Dicyclohexyl-Verbindungen. Das VPI-Korrosionsschutzpapier²³ enthält als wirksame Substanz Dicyclohexylamininitrit²⁰. Beim Verdampfen des Imprägnierungsmittels entsteht auf dem zu schützenden Metall ein dünner, aber wirksamer Film mit darüberstehender Gasphase, so daß

die Werkstücke selbst nicht gefettet oder geölt zu werden brauchen. Nach dem Entfernen des Papiers ist aber die Schutzwirkung beendet. Zweckmäßig soll dazu auch ein Medium sein, das eine nitrierte, organische heterozyklische Verbindung enthält, in welcher ein Fünfring anwesend ist, der zwei Doppelbindungen und ein Heteroatom aufweist²². Heteroatome können Sauerstoff, Schwefel oder Selen sein.

Über die Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Stählen in *Kälte und Wärme* wurde berichtet²⁴. Auch wurde das Verhalten von Stählen gegenüber der *Einwirkung von Wasserstoff* studiert²⁵. Austenitische Stähle haben sich danach bewährt, während ferritische nichtrostende Stähle sich als weniger gut erwiesen, ebenso auch getemperte Legierungen und Stähle mit höherem Kohlenstoffgehalt.

Zunehmendes Interesse fanden *Eisen-Silicium-Legierungen*, wie das schwefelsäurebeständige *Dur-Eisen*²⁶, mit 14,5 % Silicium, 0,75 % Mangan und max. 0,9 % Kohlenstoff. Dieser Werkstoff läßt sich nur gießen und ist empfindlich gegen plötzliche thermische und mechanische Einwirkung. *Dur-Eisen* mit 3 % Molybdän ist das *Durichlor*²⁶, das sehr beständig gegen Salzsäure, Chlor und Chloride bzw. deren Gemische mit Schwefelsäure ist. Solches Material kann auch durch Sintern erhalten werden²⁷. Das Verhalten von *Durimet* bei der Einwirkung von Schwefelsäure wurde eingehend geprüft²⁸.

Warmfeste Werkstoffe

Warmfeste, hitzebeständige Stähle²⁹ und warmfeste Legierungen haben wohl insbesondere im Bau von Dampferzeugern und von Maschinen, zum großen Teil von Gasturbinen, Anwendung gefunden. Aber auch für Reaktoren der chemischen Industrie sind solche Werkstoffe wichtig. Es handelt sich dabei meist um Legierungen aus Nickel, Chrom, Kobalt und Molybdän^{30, 31}. Erinnert sei auch an die bekannten *Nimonic-Legierungen*. Zum Reinigen von Zink durch Destillation in Kolonnen wurde *Siliciumcarbid* als Baumaterial empfohlen³². Auch *Sinterkorund* bzw. *Zirkonoxyd* (siehe weiter unten) sollen sich für den gleichen Zweck eignen.

Nichtrostende Stähle

Nichtrostende bzw. säurebeständige Stähle, im wesentlichen die austenitischen Chrom-Nickel- bzw. Chrom-

¹⁴ P. GAEMICHE, Rev. Métallurgie 47, 193 (1950).

¹⁵ Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (W. KERSTAN), DBP. Anm. D 2318 (27.8.43).

¹⁶ Parker Rust Proof Cy., Detroit, Mich., USA; DBP. Anm. P 4125 (30.9.50).

¹⁷ Capito & Klein AG., Düsseldorf, DBP. Anm. C 4211 (18.5.51).

¹⁸ Production Eng. 1949, Heft Mai, S. 117.

¹⁹ Von Roll, Eisenwerk Klus.

²⁰ Chem. Ztg. 76, 402, 638, 714 (1952).

²¹ Schweiz. Pat. 267401 (12.2.46; Prior. USA, 5.10.44), Shell Development Comp., San Francisco, USA.

²² Schweiz. Pat. 283062 (29.12.48; Prior. USA, 12.1.48), N. V. De Bataafsch Petroleum Mij., Den Haag.

²³ Shell.

²⁴ W. RÜTTMANN und M. WERNER, Z. VDI 94, 673 (1952).

²⁵ R. T. EFFINGER, M. L. RENQUIST, J. G. WILSON und A. WATCHER, Petroleum Process 6, 500 (1951).

²⁶ W. A. LUCE, Chem. Eng. 55, 227 (1948).

²⁷ DBP. Anm. p 344771 (17.2.1949), Friedrich Krupp, Widia-Fabrik, Essen.

²⁸ M. G. FONTANA, Ind. Eng. Chem 43, 107 A (1951).

²⁹ W. STAUFFER, Schweiz. Arch. 17, 353 (1951).

³⁰ Schweiz. Pat. 278052 (2.9.47; Prior. USA, 4.9.46), Blaw-Knox Cy., Pittsburgh, USA.

³¹ DBP. Anm. B 5448 (29.2.40), M. SCHMIDT und W. LAMARCHE (Gebr. Bühler AG.).

³² DBP. 808286 (2.10.48), Vereinigte Leichtmetall-Werke GmbH., Hannover-Linden.

Nickel-Molybdän-Stähle, haben Erzeuger, Verarbeiter und Verbraucher auch in den letzten Jahren stark beschäftigt. Dies zeigt, wie wichtig diese Werkstoffe für die chemische Industrie und die der angewandten Chemie geworden sind. Ein zusammenfassender Überblick über diese Stähle wurde in dieser Zeitschrift vor einiger Zeit gegeben³³. Es wurden dort die Ursachen der Beständigkeit solcher Stähle besprochen, die metallurgischen Grundlagen ihrer Herstellung, ihre Einteilung und die handelsüblichen Typen, Schweißprobleme, der Einfluß der Legierungselemente und schließlich die richtige Verwendung dieser Werkstoffe. Bei der Wahl eines zweckentsprechenden nichtrostenden Stahles sind demnach verschiedene Gesichtspunkte zu beachten³⁴. Das Ausmaß der Entwicklung des Gebietes der nichtrostenden Stähle ist aus einem vor etwa zwei Jahren erschienenen umfassenden Fortschrittsbericht mit 238 Literaturzitaten zu ersehen³⁵. Für eingehendes Studium der einschlägigen Literatur empfiehlt sich die Übersicht der *American Society for Metals*³⁶ sowie neuerschienene Werke³⁷. Es wurde unter anderem auch auf die Verwendung solcher Stähle in der Industrie der Speisefette, Seifen und synthetischen Waschmittel³⁸ hingewiesen, sowie auf die Möglichkeit der Anfertigung von Fällbädern für Viscose³⁹, die keine Schwarzfärbung zeigen, ihr Verhalten gegenüber technischer Schwefelsäure⁴⁰ und gegenüber verdünnten organischen Säuren⁴¹. Daß der Verwendungsbereich dieser Stähle für nicht-oxydierende Säuren nach wie vor begrenzt ist, sowie daß die Lochfraßbeständigkeit von austenitischem Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl unter bestimmten Bedingungen durch Zusatz von Silicium erheblich verbessert werden konnte, wurde gleichfalls betont⁴².

Die bei nichtrostenden Stählen vorhandene Möglichkeit des Auftretens *interkristalliner Korrosionen* – als Folge des Erhitzens auf Sensibilisierungstemperaturen, wie dies beim *Schweißen* geschieht – wurde in der Literatur vielfach behandelt und die dagegen zu treffenden Vorkehrungen besprochen. Es ist ja heute allgemein bekannt, daß zu dieser Erscheinung das Ausscheiden von Chromcarbiden an den Korngrenzen führt⁴³ und daß daher Gegenmaßnahmen bestehen im Tiefkohlen des Stahles oder im Zusatz von Stabilisatoren, Legierungselemente, wie Titan, Niob oder Tantal, die stabilere Carbide als das Chromcarbide bilden.

³³ L. PIATTI, *Chimia* 5, 221 (1951).

³⁴ L. GUITTON, *Métaux et Corr.* 25, 91, 164 (1950).

³⁵ W. B. DE LONG und P. H. PERMAR, *Ind. Eng. Chem.* 42, 2009 (1950).

³⁶ *ASM, Review of Metal Literature*, Cleveland, Ohio.

³⁷ J. H. G. MONYPENNY, *Stainless Iron and Steel*, 3. Auflage, London 1951.

³⁸ H. BRAUN, *Fette & Seifen* 53, 641 (1951).

³⁹ DBP. 843 556 (28.7.50), *Deutsche Edelstahlwerke AG.*, Krefeld (H.-J. ROCHA und K. BUNGARDT).

⁴⁰ J.-M. DEFRANOUX, *Rev. Metall.* 47, 447 (1950).

⁴¹ C. F. POE und E. M. VAN FLEET, *Ind. Eng. Chem.* 41, 208 (1949).

⁴² K. BUNGARDT, Vortrag Dechema-Informationstagung 1949, Frankfurt a.M.

⁴³ Vgl. E. C. BAIN, R. H. ABORN und J. J. B. RUTHERFORD, *Transactions, Am. Soc. Steel Treathers* 24, 481 (1933).

Während man vorher meist der Ansicht war, daß ein Stahl mit max. 0,07% C so tiefgekohlt sei, daß er für interkristalline Korrosion als nicht anfällig zu bezeichnen wäre, ging man später bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 0,03%⁴⁴. Entscheidend sind dabei jedoch die Bedingungen, denen der Stahl unterworfen ist.

Es wurde dazu darauf hingewiesen⁴⁵, daß eine völlige Immunität gegen Kornzerfall unter schweren Bedingungen nur dann erreicht werden kann, wenn der Kohlenstoffgehalt des Stahles unter 0,02% gebracht wird. Dieser Forderung kann aber heute aus wirtschaftlichen Gründen nicht entsprochen werden. Eine genügende Sicherheit ist jedoch in den meisten Fällen bei einem Kohlenstoffgehalt des Stahles von 0,03% gewährleistet. Ausführliche Angaben über die einzuhaltenden Bedingungen sowie über die Prüfungsmethoden sind in dem Bericht der A. S. T. M.⁴⁶ über die 52. Jahrestagung der *American Society for Testing Materials* enthalten. Danach besteht in der gegenwärtigen Praxis der Prüfung auf Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion eine Reihe von Variablen und es sollte daher eine Standardmethode festgelegt werden.

Natürlich sind solche austenitische Stähle mit höherem Kohlenstoffgehalt auch ohne Nachbehandlung unbedenklich schweißbar, wenn sie mit Titan, Niob oder Tantal stabilisiert sind. Allerdings sind sie dann meist etwas teurer als die nichtstabilisierten.

Statistische Studien der Korrosionsbeständigkeit von 18/8 Cr-Ni-Stahl in saurer Kupfersulfatlösung⁴⁷ haben gezeigt, daß hier eine enge Beziehung zu dem Gehalt an Kohlenstoff- und Chrom besteht, während der Nickelgehalt keinen wesentlichen Einfluß zu haben scheint.

Eine Verbesserung des Verhaltens nichtrostender Stähle bei der Einwirkung von Chloriden soll durch *Malcomizing*⁴⁸, einer Nitrierung der Oberfläche, erzielt werden.

Bezüglich des *Schweißens* austenitischer Stähle wurde auch bemerkt⁴⁹, daß solche Schweißungen meist dann für Rißbildung anfällig sind, wenn neben dem Austenit nicht noch eine gewisse Menge Ferrit vorhanden ist. Andererseits neigt das ferritische Schweißgut im Betrieb zur Bildung von Sigma-Phase (auf die wir anschließend zu sprechen kommen) und ergibt dadurch eine unangenehme Versprödung des Materials. Die Korngröße des Stahles, mechanische Beanspruchung, Heterogenität und innere Spannungen sind dabei allerdings auch von Einfluß⁵⁰.

⁴⁴ L. PIATTI, *Schweiz. Arch.* 17, 89 (1951).

⁴⁵ *Symposium*, *Ind. Eng. Chem.* 41, 2140 (1949).

⁴⁶ A. S. T. M., *Symposium on Evaluation Tests for Stainless Steel*, Philadelphia 1950.

⁴⁷ J. BLETON, J. BLANOT und P. BASTIEN, *Rev. Metall.* 40, 525 (1951).

⁴⁸ *The Chapman Valve Manufacturing Co.*, Indian Orchard, Mass., USA.

⁴⁹ W. STAUFFEN, *Schweiz. Arch.* 17, 358 (1951).

⁵⁰ E. C. ROLLASON und M. C. T. BYSTRAM, *J. Iron Steel Inst.* 169 (4), 347, (1951).

Gefüge-Umwandlungen austenitischer Stähle können zur Bildung der *Sigma-Phase*⁵¹, einer Eisen-Chrom-Verbindung, führen. Die Möglichkeit einer solchen Umwandlung ist durch die Zusammensetzung des Werkstoffes und durch die Temperaturbedingungen gegeben⁵². Auch das Schweißen kann daher die Bildung der Sigma-Phase verursachen⁵³. Der Stahl erleidet dadurch eine erhebliche Einbuße an Zähigkeit, er versprödet, und ebenso vermindert sich seine Korrosionsbeständigkeit⁵⁴. Insbesondere scheint die Anfälligkeit gegenüber abtragender Korrosion zuzunehmen, eine Erscheinung, die durch die Verringerung des Chromgehaltes der Austenitkristalle erklärlich ist⁵⁵. Ein Stahl mit Sigma-Ausscheidungen kann durch Warmbehandlung wieder regeneriert werden, etwa durch ein 10 Minuten währendes Glühen bei 1050 °C und darauffolgendem Abschrecken⁵⁴. Bei Stählen mit 25 % Chrom und 15 % Nickel ist der Zusammenhang zwischen der Sigma-Bildung und dem Kohlenstoffgehalt zu beachten⁵⁶.

Die in den letzten Jahren eingetretene Verknappung des Nickels hat wieder dazu geführt⁵⁶, frühere Vorschläge aufzugreifen, durch Ausnutzung der Legierungsfähigkeit des Stickstoffes und seiner Wirksamkeit als Austenitbildner in hochchromhaltigen Legierungen, unter einem Mindestaufwand an Nickel und bei Kohlenstoffgehalten unter 0,10 %, praktisch rein austenitische Stähle herzustellen^{57, 58}.

Interessant ist übrigens auch die Möglichkeit, einen *Überzug aus nichtrostendem Stahl* auf beliebigen Metallen dadurch zu erzielen, daß man eine Paste aufträgt, die aus feinem Stahlpulver, einem Vinylharz und einem Lösungsmittel besteht⁵⁹. Die schnell trocknende Masse bildet eine Schicht, die allerdings nicht höher erhitzt werden kann, als es die bei etwa 90 °C liegende Erweichungstemperatur des Thermoplastes gestattet. Das Produkt wird nun auch in der Schweiz vertrieben⁶⁰.

Plattierte Stähle

Die erwähnte Knappheit an Nickel ließ auch der Verwendung plattierter Stähle^{60a} erhöhte Aufmerksamkeit zuwenden. Gelegentlich der *Achema X* in Frankfurt a. M. (18.–25. Mai 1952)⁶¹ war die Besichtigung eines Zellstoffkochers⁶² von 154 m³ Inhalt, 8 atü Betriebsdruck, mit

⁵¹ E. C. BAIN und GRIFFITHS, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Eng. 75, 166 (1927).

⁵² W. FELIX und F. EISERMANN, Schweiz. Arch. 15, 84 (1949); Techn. Rdsch. Sulzer 1949, Nr. 2, 1.

⁵³ L. PIATTI, Werkstoffe & Korr. 3, 327 (1952).

⁵⁴ G. V. SMITH, Iron Age 161, 63, 127 (1950).

⁵⁵ R. E. LISMER, L. PRYCE und K. W. ANDREWS, J. Iron Steel Inst. 171, 49 (1952).

⁵⁶ DBP. Anm. D 9676, Deutsche Edelstahlwerke AG., Krefeld (H.-J. ROCHA und K. BUNCARDT).

⁵⁷ W. TOFAUTE und H. SCHOTTKY, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 3, 103 (1940).

⁵⁸ H. SCHOTTKY, Z. Metallk. 39, 120 (1948).

⁵⁹ A. L. PHILLIPS, Organic Finishing 1951, 12/11, p. 16.

⁶⁰ Holger-Vertrieb, Zürich 1.

^{60a} H. THIELSCH, Welding J. 31, 321-s (1952).

⁶¹ Chimia 6, 189 (1952).

⁶² W. H. FUNK und E. H. WYCHE, Paper Trade J. 1950 (18. 5.), S. 23.

einem Gesamtgewicht von 30 t, aus Grundmaterial M II und Plattierung Remanit 1880 SST, weiten Kreisen möglich.

Das Verbinden des Grundmaterials mit der Plattierung geschieht durch *Verbundguß* oder durch *Walzschweißen*, eventuell mit einer Zwischenlage aus einem Gemisch von Magnesiumoxyd und Natriumsilikat⁶³. Die Stärke der Plattierung richtet sich nach den mechanischen und chemischen Beanspruchungen, denen die Auftragschicht in der Verarbeitung und während des Betriebes ausgesetzt ist. Günstig hat sich im allgemeinen eine Plattierungsstärke von 10 % herausgestellt⁶⁴. Eine brauchbare Auflagenstärke dürfte 1,5 mm sein^{64a}. Solche Plattierungen können auch aus Nickel, Monel oder Inconel bestehen⁶⁵.

Nickel und Nickellegierungen

Für die vielfache Verwendung dieser Werkstoffe in der chemischen Industrie gibt eine kürzlich veröffentlichte Übersicht über ihre physikalischen und mechanischen Eigenschaften erwünschte Hinweise⁶⁶. Bemerkenswert sind u. a. die Angaben über die Legierung *Ni-Span C*, mit ca. 42 % Nickel, 5,5 % Chrom und 2,2 % Titan; Rest Eisen. Sie kann bis auf eine Elastizitätsgrenze von 125 kg/mm² gebracht werden und eignet sich insbesondere für Bourdon-Röhren von Manometern. Für die Verwendung von Nickel und hochnickelhaltigen Legierungen für Rohrleitungsmaterial stehen Tabellen und Angaben, insbesondere auch über das Schweißen, zur Verfügung⁶⁷.

Ein einfaches Mittel zum Unterscheiden von *Monel* und nichtrostendem Stahl besteht darin, daß man auf die Oberfläche des zu prüfenden Metalles einen Tropfen Salpetersäure gibt. *Monel* bildet einen grünlichen Fleck (der vom Auflösen des Kupfers der Legierung stammt), während nichtrostender Stahl keine Farbreaktionen zeigt.

Für den Bau von Apparaten, wie Autoklaven und Kondensatoren, haben sich *Hastelloy A, B, C* und *D* gut bewährt^{68, 69}. Die höchste Korrosionsbeständigkeit von geschweißtem *Hastelloy* wird durch nachträgliche Warmbehandlung erreicht. Gute Ergebnisse liefern die Arcatom- bzw. Heliarc-Schweißungen⁷⁰.

Nichteisenmetalle

Obwohl *Kupfer* in vielen Fällen durch nichtrostende Stähle, Nickellegierungen und Silber von seiner früheren

⁶³ Sheet Metal Ind. 26, 1894 (1949).

⁶⁴ Vgl. Prospekte, z. B. DEW-Plattierungen, *Marathon Export GmbH*, Krefeld; *Lukens Steel Co.*, Conesville, Pa., USA; *Colclad, Colvilles Ltd.*, Glasgow, Scotland.

^{64a} H. BRAUN, Werkstoffe & Korr. 3, 93 (1952).

⁶⁵ A. Schubarth & Co., Basel.

⁶⁶ J.-B. GUILLAUMIN, Rev. Nickel 1951, Oct.-Déc., S. 85.

⁶⁷ The International Nickel Comp., Inc., New York, Techn. Bull. T-17 (1951).

⁶⁸ H. G. GEERLINGS und P. M. B. BIK, De Ingenieur (Chem. Techn.) 64, Ch. 45 (1952).

⁶⁹ B. GÖRDHUS, De Ingenieur (Chem. Techn.) 64, Ch. 49 (1952).

⁷⁰ Trans. Inst. Weld. 13, 70 (1950).

bedeutenden Stellung verdrängt wurde⁷¹, gebraucht man dieses Metall u. a. häufig für Destillier- und Rektifiziereinrichtungen und als Auskleidungsmaterial für Reaktionsgefäße. Durch die Verwendung eines selbstreduzierenden Lotes, das etwa 35 % Kupferphosphid enthält, können Verbindungen erzielt werden, die die gleiche Korrosionsbeständigkeit haben wie das benachbarte Metall.

Die Untersuchungen der *British Non-Ferrous-Metals Association* ergaben, daß wenigstens 75 % der durch Lochfraß zerstörten wasserführenden Leitungen aus Kupfer auf die Bildung carbonatischer Filme zurückzuführen waren⁷². Eine Kupferkorrosion in einem Umlaufverdampfer war auf die Anwesenheit von Fremdstoffen zurückzuführen, wobei diese Zerstörung des Kupfers in Verbindung mit der gleichzeitigen Wirkung erhöhter Temperatur und eines gewissen Sauerstoffgehaltes verursacht wurde⁷³.

Ein Ausglühen von Kupferrohren empfiehlt sich deswegen nicht, weil eine blanke Innenfläche und somit die Erhaltung der Ziehhaute für das Ausbilden von Schutzschichten von Bedeutung ist⁷⁴.

Bei der Verarbeitung von *Beryllium* ist darauf zu achten, daß es von den gebräuchlichen Metallen eines der giftigsten ist. Es stört im menschlichen Organismus den Kohlenhydrat-Metabolismus und ersetzt Calcium und Magnesium in den Stoffwechselprodukten. *Beryllium* wird meist in Form seiner Legierungen und insbesondere als *Beryllium-Kupfer* angewendet^{75, 76, 77}.

Über die Erzeugung, die Eigenschaften und die Anwendung von *Magnesium* wurde ausführlich berichtet⁷⁸.

Wenn auch *Aluminium* die Konkurrenz der Spezialstähle und der Kunststoffe spürt⁷⁹, so hat doch dieser Werkstoff Eigenschaften, die ihn in vielen Fällen anderen Materialien gegenüber den Vorzug geben lassen. Für 90prozentiges Wasserstoffsuperoxyd beispielsweise gilt *Aluminium* als der geeignetste Werkstoff⁸⁰. U. a. haben sich auch Fettsäure-Lagertanks aus *Aluminium* bewährt⁸¹. In jüngerer Zeit liegen gute Erfahrungen bei der Anfertigung von Destillierkolonnen, bei der Erzeugung von Harnstoff und in der Molekulardestillation von Ölen vor⁸².

Ein handliches Nachschlagewerk mit allen notwendigen Angaben über Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von *Aluminium* und seinen Legierungen ist die 10. Auflage des *Aluminium-Taschenbuches*⁸². Wertvolle Unterlagen über diesen Werkstoff und die für einen

bestimmten Zweck zu wählende Qualität sowie über die bei der Verarbeitung einzuhaltenden Bedingungen enthält die seit Januar 1951 erscheinende Zeitschrift *Aluminium Suisse*⁸³. Der *Aluminium-Kongreß* in Zürich (8.–10. Mai 1951) gab den Verbrauchern dieses Materials eine erwünschte Gelegenheit, den Stand der einschlägigen Industrie kennenzulernen⁸⁴. Über das Korrosionsverhalten des *Aluminiums* als Werkstoff in der chemischen Industrie wurde schon vor einigen Jahren berichtet, doch sei hier auf diese grundlegenden Angaben verwiesen⁸⁵.

Neuere Metalle

Dem Werkstoffverbraucher stehen heute Metalle zur Verfügung, die erst in den letzten Jahren zu technischer Bedeutung gelangt sind. Dazu gehören *Titan*, *Tantal* und *Zirkon*.

Trotz des ursprünglich verhältnismäßig hohen Preises von durchschnittlich etwa Fr. 50.– pro Kilogramm konnte sich *Titan* wegen seines niedrigen spezifischen Gewichtes (4,5), seiner hohen mechanischen Festigkeit und der guten Korrosionsbeständigkeit nicht nur im Flugzeugbau für Düsenmotore, sondern auch im chemischen Apparatebau einführen. Während die Produktion von *Titan* in den USA und in Kanada im Jahre 1950 sich auf etwa 50 t belief, war sie 1951 allein schon in den USA auf rund 500 t gestiegen und sie wird dort 1952 etwa 3600 t betragen^{86, 87}. 1951 stand der Preis eines Kilogrammes des Metalles in Form von Schwamm, Rundmetall und Blech auf etwa Fr. 40.–, 80.– bzw. 150.–⁸⁸. Wenn die japanische Industrie jedoch auf genügend großer Basis arbeiten kann, erwartet man, daß der Preis dieses Metalles bis auf etwa Fr. 10.– pro Kilogramm gesenkt werden kann^{89, 90}. Das größte in Abbau befindliche Ilmenitlager (Ilmenit ist das wichtigste Titanerz) der Welt befindet sich in Kanada⁹¹. *Titan* ist sehr widerstandsfähig gegenüber feuchtem Chlor, wird jedoch von konzentrierter Schwefelsäure angegriffen. Gegenüber der Einwirkung von Seewasser ist *Titan* praktisch beständig; bei der Einwirkung von 1prozentiger Salzsäure und 65prozentiger Salpetersäure, beide kochend, verhält es sich befriedigend, ebenso gegenüber 5prozentiger Salzsäure bei 25 °C⁹².

Das Studium der Titanlegierungen ist erst im Anfangsstadium^{93, 94}, doch scheinen ihre Vorteile eher in einer weiteren Verbesserung der Festigkeit als in einer Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit zu liegen⁹⁵. Über

⁸³ AG. Fachschriften-Verlag und Buchdruckerei, Zürich 4.

⁸⁴ Vgl. auch A. von ZERLEDER, *Chimia* 5, 183 (1951); ebenso E. ELLIOTT, *Metallurgia* (Manchester) 45, 75 (1952).

⁸⁵ F. ZURRHÜG, *Chimia* 1, 74 (1947).

⁸⁶ *Chem. Rdsch.* 4, 292 (1951).

⁸⁷ W. J. KROLL, *Rev. Metall.* 47, 2 (1950).

⁸⁸ *J. Four Eléct.* 60, 17, 43 (1951).

⁸⁹ *Chem. Eng.* 58, 278 (1951).

⁹⁰ *Chem. Ing. News* 27, 1867 (1949).

⁹¹ *Eng. Min. J.* 1952, 72.

⁹² G. E. HUTCHINSON und P. H. PERMAR, *Corrosion* 5, 319 (1949).

⁹³ W. J. KROLL, *Métaux* 26, 329 (1951).

⁹⁴ *Battelle Memorial Inst., J. Metals* 1950, 458.

⁹⁵ O. C. RALSTONE und F. J. CSERWENIAK, *Ind. Eng. Chem.* 42, 214 (1950).

⁷¹ K. W. FRÖHLICH und H. KOHL, *Chem.-Ing.-Techn.* 22, 35 (1950).

⁷² H. S. CAMPBELL, *J. Inst. Metals* 77, 345 (1950).

⁷³ L. W. HAASE, *Metalloberflächen* 5, A 170 (1951).

⁷⁴ *Tecalemit AG.*, Zürich 8.

⁷⁵ R. ROHMER, *Chem. Ztg.* 75, 672 (1951).

⁷⁶ J. T. RICHARDS, *Materials & Methods* 1950, Heft 4, S. 75.

⁷⁷ EMMA E. BASKERVILLE, *Anal. Chem.* 21, 1089 (1949).

⁷⁸ R. ROHMER, *Chem. Ztg.* 75, 670 (1951).

⁷⁹ P. JUNIÈRE, *Aluminium Suisse* 1, 172 (1951).

⁸⁰ Vgl. 78.

⁸¹ K. J. VAN DE LOO, *Aluminium Suisse* 2, 64 (1952).

⁸² *Aluminium-Zentrale E. V.*, Düsseldorf, 1951.

die Verwendung von Titan bzw. Titanlegierungen wurde verschiedentlich zusammenfassend berichtet^{90, 97, 98}. Allerdings wurde auch erwähnt⁹⁹, daß sich Titan trotz seines Schmelzpunktes von 1732°C als Werkstoff zur Verwendung bei höheren Temperaturen als ungeeignet erwiesen hat. Die Festigkeit läßt oberhalb von 426°C rasch nach und über 537°C beginnt eine nicht umkehrbare Absorption von Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft, die das Metall spröde und brüchig macht. Titanlegierungen verhalten sich besser, doch oberhalb 815°C sind auch sie nicht brauchbar.

Tantal ist ein schweres ($D = 16,6$), hochschmelzendes (ca. 3000°C) Metall, das bei polierter Oberfläche eine dem Platin ähnliche Farbe besitzt¹⁰⁰. Das Material ist chemisch außerordentlich widerstandsfähig und wird – mit Ausnahme von Flußsäure – weder von anorganischen noch von organischen Säuren angegriffen. Tantal ist jedoch schwierig zu verarbeiten; insbesondere können alle mit einer Wärmebehandlung verbundenen Vorgänge wegen seiner Oxydationsempfindlichkeit nur im Hochvakuum vorgenommen werden¹⁰¹. Das Metall ist deshalb auch gegen Erhitzen an der Luft empfindlich und es läuft bereits bei Temperaturen über 300°C an. Durch das Ausarbeiten geeigneter Methoden, bei welchen alles Schweißen oder Löten unter sorgfältigem Luftausschluß durchzuführen ist, wurde jedoch die Anfertigung von Teilen chemischer Apparate möglich. Tantal wird überall dort mit Vorteil verwendet, wo in der Wahl von Werkstoffen die Lücke zwischen korrosionsbeständigen Stählen bzw. Legierungen und den Edelmetallen zu schließen ist. Die leichte Oxydierbarkeit ist hier vorteilhaft, denn die Passivität dürfte in der Bildung einer dünnen, dichten und widerstandsfähigen Oxydhaut bestehen; sie ist durch anodische Oxydation verstärkbar.

Die gute Verformbarkeit des Metalles erlaubt das Auswalzen in dünne Folien, das Ziehen von Draht und die Anfertigung nahtloser Rohre. Da der Preis des Metalles etwa Fr. 300.– pro Kilogramm beträgt, ist es aus wirtschaftlichen Erwägungen vielfach genügend, Tantal in Form von Auskleidungen von Apparaturen, Gefäßen und Rohrleitungen zu gebrauchen.

Tantal wird aus Tantalit (Columbit) gewonnen, der auch Niob enthält und der sich in Australien, Westafrika, Nord- und Südamerika und Skandinavien findet.

Zu der Säurebeständigkeit von Tantal, Niob, Zirkon und Titan wurde mitgeteilt¹⁰², daß Tantal vollkommen und Niob fast völlig gegen sämtliche Säuren und Säuregemische beständig sind, daß jedoch Zirkon und noch mehr Titan von oxydierenden Säuren beträchtlich angegriffen werden können. Zahlenmäßige Werte der Kor-

rosionsgeschwindigkeit in «ipy» (inches per year) für verschiedene Medien wurden angegeben¹⁰³.

*Pallacid*¹⁰⁴, eine Legierung aus 30% Gold, 30% Palladium und 40% Silber, zeigte in Schwefelsäure (10–80%) mit geringen Zusätzen von aktivem Sauerstoff bei 100°C innerhalb von zehn Tagen keinen meßbaren Gewichtsverlust. Als mechanisch stark beanspruchbare und hochsäurebeständige Auskleidung von Autoklaven wurde eine Legierung von 40% Gold, 20% Palladium und 40% Silber empfohlen¹⁰⁵.

*Cadag 604*¹⁰⁶ ist eine halogenbeständige Silberlegierung mit 4–6% Kadmium, die auch etwas Zink oder Blei enthält¹⁰⁷. Diese zweiwertigen Schwermetalle bilden mit Silber Mischkristalle. Die Legierung besitzt eine höhere Beständigkeit gegenüber Chlorionen als Silber, und zwar wegen günstiger Veränderung der Diffusionsverhältnisse Ag/AgCl. Diese Wirkung beruht auf dem Einbau von Störionen in das AgCl-Gitter¹⁰⁸.

Im übrigen hat Silber selbst wegen seiner Korrosionsbeständigkeit gegen zahlreiche organische und anorganische Stoffe, wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit, seiner Geschmacksfreiheit und seiner Eigenschaft, Produkte nicht zu verfärben, vielfache Anwendung im chemischen Apparatebau gefunden¹⁰⁹.

Auch Zirkon wurde in den letzten Jahren als Werkstoff für das chemische Apparatewesen gebraucht. Dieses Metall mit einer Dichte von 6,4 und einem Schmelzpunkt von 1900°C zeichnet sich insbesondere durch seine Beständigkeit gegenüber hochkonzentrierter Salpetersäure aus. Sehr geeignet ist es jedoch auch für Salzsäure und Alkalien. Wichtig für diese Korrosionsbeständigkeit ist der Reinheitsgrad des Metalles. Während bis vor einiger Zeit das Metall noch 2 bis 3% Hafnium enthielt, kann es jetzt in technischen Mengen mit max. 0,1% Hf geliefert werden. Die Widerstandsfähigkeit des Werkstoffes wird dadurch erhöht, ebenso auch durch Herabsetzen des Gehaltes an Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff¹¹⁰. Während Zirkon bis vor einigen Jahren mehr oder weniger versuchsmäßig erzeugt wurde – beispielsweise in einer Menge von etwa 150 kg/Woche mit Hilfe einer Versuchsanlage des U. S. Bureau of Mines¹¹¹ –, beginnt heute diese Produktion bereits technischen Charakter anzunehmen¹¹².

Durch Zugabe von 5% Calciumoxyd beim Schmelzprozeß wird Zirkonoxyd in der stabilen kubischen Form erhalten. Dieses Produkt hat eine gute Temperaturwechselbeständigkeit, schmilzt bei ca. 2600°C und hat eine spezifische Wärme von 0,175 kcal/kg °C. Es eignet sich als außerordentlich hochfeuerfestes Material für Me-

⁹⁰ Vgl. Ref. Chem.-Ing.-Techn. 22, 552 (1950).

⁹¹ Degussa, Hanau/Main.

⁹² DBP. 823 350 (15. 12. 49), Degussa, Frankfurt a. M.

⁹³ Degussa, Hanau/Main.

⁹⁴ DBP. Anm. p. 49 132 D (16. 7. 49), Erf. K. W. Frölich.

⁹⁵ J. Schatz, Werkstoffe & Korr. 1, 248 (1950).

⁹⁶ Broschüre Silber im Apparatebau (Degussa-Siebert, Hanau/Main).

⁹⁷ R. J. Brumbaugh, Ind. Eng. Chem. 43, 2878 (1951).

⁹⁸ Steel 1950, Juli-Heft, S. 63.

⁹⁹ W. von Haken, Chem.-Ing.-Techn. 23, 251 (1951).

⁹⁰ Chem. Ing. News 27, 1867 (1949).

⁹¹ Ind. Eng. Chem. 42, 214 (1950).

⁹² H. O. Nicolaus, Werkstoffe & Korr. 2, 321, 416 (1951).

⁹³ Chem.-Ing.-Techn. 23, 358 (1951).

⁹⁴ W. C. Heraeus GmbH., Hanau, Prospekt «Tantal», 1952.

⁹⁵ DBP. 823 350 (15. 12. 49), Degussa, Frankfurt a. M.

⁹⁶ D. F. Taylor, Ind. Eng. Chem. 42, 639 (1950).

tallschmelzöfen, Retortenöfen, Brennöfen, Induktionsöfen u. dgl.¹¹³.

Organische Werkstoffe

Organische Werkstoffe gewinnen für die Apparaturen und die Einrichtungen der chemischen Industrie steigende Bedeutung¹¹⁴. Sie dienen dort entweder als schützende Verkleidung metallischer Körper oder aber auch als selbsttragende Baustoffe. Insbesondere sind es die als Kunststoffe oder besser als «Polypaste» bekannten Materialien, die hier Verwendung finden. Auch mit Polypasten verarbeiteter Graphit hat sich vielfach eingeführt, wie überhaupt Kohle oder Graphit als Werkstoff.

Begriff, Einteilung und Nomenklatur¹¹⁵ sind bei der Behandlung solcher Fragen von Bedeutung. Wichtig für den Apparatebau ist hauptsächlich die Unterscheidung zwischen *Duroplasten* und *Thermoplasten*; also zwischen den härtbaren Kunststoffen, die, einmal gehärtet, nicht mehr formveränderlich sind, und zwischen den Produkten, die nach Erreichen der Erweichungstemperatur formveränderlich sind. Erstere haben den Vorteil, auch bei Temperaturen bis zu etwa 150°C verwendbar zu sein, wie etwa die auf Phenolbasis erzeugten *Phenoplaste*. Allerdings erfordert das Aufbringen solcher Schutzüberzüge meist die Anwendung einer Härtetemperatur, das «Einbrennen» im Ofen. Dazu gehören Produkte wie *Heresite*¹¹⁶ oder *Prodorglas*¹¹⁷. Thermoplasten haben demgegenüber den Vorteil, leicht aufbringbar zu sein, etwa durch «Flammspritzen»¹¹⁸, weisen aber den Nachteil auf, daß bei ihrer Verwendung der Erweichungstemperatur nicht zu nahe gekommen werden darf. Häufig liegt diese Grenztemperatur bei etwa 80°C.

Teflon, das in den USA seit Jahren vielfach verwendet wurde, hat in der letzten Zeit auch in der Schweiz weitgehende Anwendung, insbesondere als Dichtungsmaterial, gefunden. Dieses Produkt, das polymere Tetrafluoräthylen, zeichnet sich dadurch aus, daß es mit Ausnahme von geschmolzenen Alkalimetallen allen Säuren, Basen und Salzen gegenüber widerstandsfähig ist. Es ist praktisch bis zu Temperaturen von etwa 270°C zu gebrauchen¹¹⁹. In Großbritannien wird es von der ICI gleichfalls erzeugt und unter dem Namen *Fluon* vertrieben¹²⁰. In Deutschland hergestellt, findet es sich unter der Bezeichnung *PF-Kunststoff*¹²¹. In der Schweiz wurde über dieses Produkt ebenfalls berichtet¹²⁰. Allerdings ist dazu zu bemerken, daß Teflon nicht, wie es dort heißt, von geschmolzenen Alkalihydroxyden, sondern vielmehr nur von geschmolzenen *Alkalimetallen* angegriffen wird.

In neuerer Zeit wurde neben dem Polytetrafluoräthy-

len auch das Polymono-chlortrifluoräthylen hergestellt¹²² und als *Hostaflon*¹²³ vertrieben. In den USA findet es sich als *Kel-F*¹²⁴ im Handel, und ein gleiches Produkt ist dort als *Fluorothene*¹²⁵ erhältlich.

Das *Polyäthylen*, ein Thermoplast, hat in letzter Zeit in der chemischen Technik als Material für Behälter und Leitungen, insbesondere aber auch als korrosionsschützendes Verkleidungsmaterial weitgehend Eingang gefunden. Es findet sich im Handel unter verschiedenen Bezeichnungen, wie *Duralon PA*¹²⁶, *Polythen*¹²⁷ und *Lupolen*¹²⁸. Durch katalytische Polymerisation von Äthylen¹²⁹ bei 200–400°C in Gegenwart von Sauerstoff gewonnen¹³⁰, war es das erste technische Erzeugnis, das einen Arbeitsdruck von etwa 2000 atü erfordert¹³¹. Polyäthylen hat den Vorteil, unzerbrechlich, inert, geschmacklos, geruchlos und ungiftig zu sein¹²⁹; es eignet sich daher auch zum Verlegen von endlosen Wasserleitungsröhren¹³². Gute Resultate wurden beim Versenden von Wasserproben zur Analyse in Gefäßen von Polyäthylen erreicht.

Auf die zahlreichen Polypaste, die sich seit Jahren in der chemischen Industrie als selbsttragende Baustoffe oder als Auskleidungsmaterial bewährt haben, kann hier nicht näher eingegangen werden. Es sei u. a. nur kurz an das chemikalienbeständige *Isodur*¹³³, sowie an das *Somoplas*¹³⁴ erinnert. Einen für viele Zwecke der chemischen Industrie brauchbaren Anstrich gibt das auf Basis von Polyurethan hergestellte *Nuvovern*¹³⁵. Zu der Mannigfaltigkeit auf dem Gebiete der Kunststoffe sei auf erschienene Zusammenstellungen verwiesen^{136, 137}. Auch die zu Bedeutung gelangten *Silikone* sind dort erwähnt¹³⁷. Die 4. Deutsche Kunststofftagung¹³⁸ gab einen guten Überblick über den heutigen Stand dieser Industrie. Wenn an einem Muster festgestellt werden soll, um welchen Kunststoff es sich handelt, empfiehlt sich die Benutzung der *Kunststoffbestimmungstafel*¹³⁹.

Graphit und Kohle

Graphit und Kohle haben als Werkstoff im chemischen Apparatebau^{140, 141} in den letzten Jahren vielfach Ein-

¹¹³ Chem. Proc. 14, 3, 20 (1951); Ref. Chem.-Ing.-Techn. 24, 493 (1952).

¹¹⁴ KL. STOECKERT, Chem.-Ing.-Techn. 22, 499 (1951).

¹¹⁵ R. LEPSIUS, Chem. Ztg. 75, 103 (1951).

¹¹⁶ Aluminium-Schweißwerk AG., Schlieren-Zürich.

¹¹⁷ Prodorglas AG., Menziken (Aargau).

¹¹⁸ M. UHLIG, Chem. Rdsch. 3, Nrn. 14 und 15 (1950); E. GEMMER, Kunststoffe 42, P 3 (1952).

¹¹⁹ The Industrial Chemist 1949, 482.

¹²⁰ Schweiz. Maschinenmarkt 51, Nr. 41, S. 23 (1951).

¹²¹ Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

¹²² W. H. REYSEN und J. D. GIBSON, Ind. Eng. Chem. 42, 2468 (1950).

¹²³ Farbwerke Höchst, Höchst a. M.

¹²⁴ Chem.-Ing.-Techn. 22, 15, 495 (1950); 24, 533 (1952).

¹²⁵ Union Carbide & Carbon Co., New York 17, N. Y., USA.

¹²⁶ Dr. Schuerrer AG., Zürich.

¹²⁷ Hydro-Chemie AG., Zürich.

¹²⁸ Kautex-Werke, Hangelar über Siegburg (Deutschland).

¹²⁹ Modern Plastics 27, No. 2, S. 5 (1949).

¹³⁰ Brit. Pat. 471 590 und 472 051.

¹³¹ U. HAPPE, Chem.-Ind.-Techn. 24, 411 (1952).

¹³² GWF 1952, Nr. 12, Beilage «Bau & Betrieb», Nr. 4.

¹³³ Schweiz. Isola-Werke, Breitenbach.

¹³⁴ SOMO, Genève.

¹³⁵ Dr. A. Maeder AG., Baden (Schweiz).

¹³⁶ E. WEINRENNER, Kunststoffe 41, 401 (1951).

¹³⁷ K. HULTZSCH, Kunststoffe 42, 161 (1952); vgl. B. WAESER, Werkstoffe & Korr. 3, 98 (1952); E. G. ROCHOW und H. STAMM, Einführung in die Chemie der Silikone, Weinheim 1952.

¹³⁸ Düsseldorf, 13.–16. Oktober 1952; vgl. Chem.-Ing.-Techn. 24 537–74 (1952).

¹³⁹ H. SAECHTLING, Kunststoffe 42, P 21 (1952).

¹⁴⁰ F. CAMPE, Werkstoffe & Korr. 1, 308 (1950).

¹⁴¹ R. SÖNINGEN, Chem.-Ing.-Techn. 23, 81 (1951).

gang gefunden, und zwar meist in Form imprägnierter Massen. Als Imprägniermittel werden dabei häufig modifizierte Phenolharze verwendet, die entweder die Poren ausfüllen oder eine undurchlässige Oberflächenschicht bilden¹⁴². Nach Zusatz von Bindemitteln (Teer, Pech, Kohlenwasserstoffe) graphitisierter Petrolkoks allein ist zu porös. Die imprägnierten Produkte, wie *Carbate*¹⁴³, *Impervite*¹⁴⁴, *Morganite*¹⁴⁵, *Baskodur*¹⁴⁶ und *Diabon*^{140a} haben sich aber gegenüber der Einwirkung vieler nichtoxydierender Medien, u. a. feuchtem oder trockenem Chlorwasserstoff bis 170°C gut bewährt¹⁴⁷. Das *Delanium*-Verfahren¹⁴⁸ ermöglicht die Erzeugung eines dichten, rißfreien Kohlenstoffproduktes¹⁴⁰, das größtenteils aus α -Kohlenstoff¹⁵⁰ besteht und das sich durch Härte und Festigkeit auszeichnet.

Undurchlässiger Kohlenstoff ist weniger verbreitet als undurchlässiger Graphit, der wohl teurer, aber besser ist¹⁴².

Die vielfachen Anwendungsmöglichkeiten von Apparaturen aus Graphit sind bedingt durch die gute Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes, seine hohe Wärmeleitfähigkeit und die hohe Temperaturwechselbeständigkeit. Diese Eigenschaften lassen es als wünschenswert erscheinen, Graphit auch als Baustoff für Apparate zu gebrauchen, die unter höherem Druck arbeiten¹⁵¹.

Email, Glas und Steinzeug

Email ist der einzige nichtmetallische Überzug, der gleich hohen Temperaturen wie das Metall widersteht. Emailen sind Gläser, die durch Schmelzen von Gemischen anorganischer Stoffe von meist oxydischer Zusammensetzung hergestellt werden und die dazu bestimmt sind, auf metallische Gegenstände durch Schmelzen aufgebracht zu werden. Man wendet dazu Heißpuder-

verfahren bzw. Naß- oder Flüssigverfahren an. Die chemische Beständigkeit des Überzuges steigt mit zunehmendem Siliciumgehalt; gleichzeitig nehmen jedoch Schmelzbarkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient ab. Die Prüfung eines Überzuges auf Dichtigkeit soll mit einem Funkeninduktor von 8000–10000 V Wechselspannung erfolgen¹⁵². Solche Überzüge können auf Apparate komplizierter Formen und von großen Dimensionen aufgebracht werden. Ein guter Email verträgt trockenes Erhitzen bis zu 350°C und ein Abschrecken von 300°C auf 0°C ohne Rißbildung¹⁵³. Glasemailierte Stähle haben sich in zahlreichen Fällen bewährt^{154, 155}.

Die Möglichkeiten, die Glas als Werkstoff bietet, wurden neuerdings durch vollautomatische Anlagen aus diesem Material bewiesen, die zum Erzeugen von doppelt destilliertem Wasser mit 8 Liter Stundenleistung dienen. Ebenso wurden Kugelgefäße aus Glas hergestellt, die bei einem Durchmesser von 1 m einen Inhalt von über einen halben Kubikmeter haben^{156, 157}. Ein sowohl mechanisch als auch gegen chemische Einwirkung besonders widerstandsfähiges Produkt ist das *Optimal*-Glas¹⁵⁸.

Über *Steinzeug* in der chemischen Industrie und in angrenzenden Arbeitsgebieten wurde in dieser Zeitschrift berichtet¹⁵⁹. Es wurde dort eine gute Übersicht über Herstellung, Eigenschaften und Verwendung dieses Werkstoffes gegeben. *Thermosil*¹⁶⁰, eine wärmeleitende Spezialmasse mit der 3- bis 10fachen Wärmeleitfähigkeit von Porzellan hat sich vielfach bewährt.

Zusammenfassung

Dieser Überblick soll den ständigen und stetigen Fortschritt auf dem Gebiete der Werkstofftechnik zeigen. Dem Rahmen des Berichtes entsprechend, wurden jedoch viele Gebiete nur gestreift oder vernachlässigt. Der Hauptzweck der Zusammenstellung wurde vielmehr im Hervorheben der Entwicklungstendenzen gesehen.

¹⁴² E. FRANKE, *Werkstoffe & Korr.* 1, 254 (1950).

¹⁴³ *National Carbon Cy., Inc.*, New York.

¹⁴⁴ *General Ceramics and Seatite Cy.*, Keasby, N. Y., USA.

¹⁴⁵ *Morgan Crucible Cy.*, Battersea-London.

¹⁴⁶ *Badische Anilin- und Sodafabrik*, Ludwigshafen/Rh.

^{146a} *Siemens-Plania-Chem. Fabr. Griesheim*, Meitingen/Augsburg.

¹⁴⁷ *J. Neukirchen*, *Chem.-Ing.-Techn.* 22, 345 (1950).

¹⁴⁸ *Powell Duffryn Carbon Products Ltd.*, Hayes, Middx. Engl.

¹⁴⁹ *Times Rev. Ind.* 4, No. 39, S. 25 (1950).

¹⁵⁰ C. A. SEYLER, *Proc. South Wales Inst. Eng.* 63, 313 (1948).

¹⁵¹ R. SÖHNGEN, *Chem.-Ind.-Techn.* 24, 485 (1952).

¹⁵² *Chem. Rdsch.* 4, 261 (1951).

¹⁵³ E. RABALD, *Chem.-Ing.-Techn.* 22, 499 (1950).

¹⁵⁴ W. G. MARTIN, *Amer. Soc. Mechanical Eng.*, Paper No. 50-A-57.

¹⁵⁵ K. FRICK, *Chem.-Ing.-Techn.* 21, 249 (1949).

¹⁵⁶ *Jenaer Glaswerk, Schott & Gen. (VEB)*, Jena.

¹⁵⁷ *Chimia* 6, 189 (1952).

¹⁵⁸ *Neue Glashütte Papenburg*, Papenburg/Ems.

¹⁵⁹ A. EDERT, *Chimia* 5, 269 (1951).

¹⁶⁰ *Steinzeugfabrik Embrach AG.*, Embrach (Zürich).

Das Diffusionshygrometer, ein neuer Feuchtigkeitsmesser

Von Prof. Dr. H. GREINACHER

Vorbemerkung

Die Hygrometer dienen in der Regel zur Messung der relativen Luftfeuchtigkeit. Diese kann entweder direkt gemessen oder aus der absoluten abgeleitet werden. Erstere gibt man in Prozenten an, letztere in g Wasserdampf, enthalten in 1 m³ Luft. Die relative Feuchtigkeit ergibt sich als Quotient aus der absoluten und der maxi-

malen in Prozenten. Bezeichnet man also mit m_o die absolute Feuchtigkeit, mit m_s die Menge Wasserdampf, die bei der betreffenden Temperatur maximal im Kubikmeter enthalten sein kann, so ist die relative Feuchtigkeit $f = 100 \frac{m_o}{m_s}$. Da die Wasserdampfmengen proportional dem jeweiligen Partialdruck des Wasser-

dampfes sind, so kann auch geschrieben werden $f = 100 \frac{p_o}{p_s}$, wobei p_o den in der Atmosphäre vorhandenen Partialdruck, p_s den maximalen, d. h. den Sättigungsdruck bedeutet. Es kommt also für die Bestimmung der relativen Feuchtigkeit auf dasselbe heraus, ob man die Wassermengen oder die Partialdrücke mißt. Gibt man die Drücke in Torr, d. h. mm Hg, an, so ist zahlenmäßig m_o und p_o beinahe gleich groß. Es ist nämlich $m_o = 1,05 \frac{p_o}{1 + at}$, wo t die Lufttemperatur bedeutet. Vielfach wird daher auch p_o als absolute Feuchtigkeit definiert, indem man den Partialdruck als primäre Größe und m_o als sekundäre, auch von der Temperatur abhängige Größe betrachtet.

Methoden der Hygrometrie

Bisherige

Die bisher am meisten verwendeten Methoden bzw. Hygrometertypen sind folgende:

1. *Das Kondensations- oder Taupunkthygrometer* (DANIELL). Im Prinzip kühlt man einen Gegenstand soweit ab, bis er sich mit Wasser beschlägt, und bestimmt die Kondensationstemperatur bzw. den Taupunkt. Aus einer Dampfdrucktabelle entnimmt man das zugehörige p_o und den der Lufttemperatur entsprechenden Sättigungswert p_s , hat dann allerdings noch eine Korrektur anzubringen, da man p_o für die am abgekühlten Gegenstand verdichtete Luft mißt. $100 \frac{p_o}{p_s}$ gibt dann die relative Feuchtigkeit.

2. *Das Psychrometer* (AUGUST). Man umgibt ein Thermometergefäß mit einem dünnen Lappchen, das mit Wasser getränkt ist, und bestimmt die Temperatur, bis zu welcher das Thermometer sich infolge der Wasserverdunstung abkühlt. Um definierte Verhältnisse zu erhalten, läßt man das befeuchtete Thermometer von einem konstanten Luftstrom bestreichen (Aspirationshygrometer nach ASSMANN). Aus der Temperatur des feuchten und eines trockenen Thermometers läßt sich, wieder unter Benützung der Dampfdrucktabelle und der Formel von SPRUNG, die relative Feuchtigkeit berechnen. Sie läßt sich aber auch schon berechneten Tabellen entnehmen. Bei genaueren Messungen ist dabei der Barometerdruck mit zu berücksichtigen.

3. *Das Haarhygrometer* (SAUSSURE). Während die Methoden nach 1 und 2 die Ausführung eines Versuches verlangen, gibt dieses direkt die relative Feuchtigkeit an. Entfettete Menschenhaare besitzen die Eigenschaft, sich nicht durch Wärme, wohl aber durch Feuchtigkeit auszudehnen. Der Zusammenhang zwischen Feuchtigkeitszunahme und Verlängerung ist empirisch zu bestimmen, d. h. die Instrumente müssen geeicht werden. Diese Hygrometer müssen öfters nachkontrolliert werden und werden gelegentlich infolge Verschmutzung und zu starker Austrocknung regenerationsbedürftig.

Neues Verfahren: Das Diffusionsprinzip

Dieses benützt, wie die Methode unter 3, ein selbsttätiges Prinzip. Es basiert aber im Gegensatz zu jener auf einer einfachen physikalischen Gesetzmäßigkeit. Dies führt zu einer größeren Zuverlässigkeit und gewährleistet auf die Dauer eine konstante Funktion. Es gründet sich auf der verschieden raschen Diffusion von Luft und Wasserdampf.

Ein Gefäß G (Abb. 1), in dem sich Wasser befindet, ist einerseits durch einen Deckel P von passender Porosi-

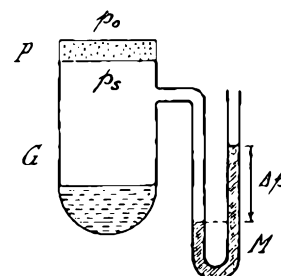


Abb. 1

tät verschlossen, andererseits mit einem empfindlichen Manometer M verbunden. Der sich einstellende Überdruck Δp stellt nun ein Maß für den Unterschied der Dampfsättigung im Gefäß und dem Partialdruck des Wasserdampfes in der Atmosphäre dar, d. h. je trockener diese, um so höher der Druck Δp . Erklärung: Man denke sich erst das Gefäß durch eine feine Öffnung mit der Außenluft verbunden. Dann ist der Druck innen und außen derselbe. Er setzt sich aber außen aus den Partialdrücken der Außenluft und des Wasserdampfes p_o , innen aus dem Partialdruck der Luft und dem Sättigungsdampfdruck des Wassers p_s zusammen. Der Luftanteil außen ist also größer als innen. Daher diffundiert nun durch die poröse Platte mehr Luft von außen nach innen als umgekehrt, so daß dauernd ein Gasstrom aus besagter Öffnung austreten würde. Ist das Gefäß aber geschlossen, so tritt an Stelle dessen eine Druckerhöhung ein, die soweit ansteigt, bis die Luftdiffusion in beiden Richtungen gleich groß geworden ist. Dieser «Diffusionsdruck» ist, wie in der Originalarbeit¹ experimentell nachgewiesen und theoretisch begründet worden ist, proportional der Druckdifferenz $p_s - p_o$. D. h. es ist

$$\Delta p = k (p_s - p_o). \quad (1)$$

Man hat daher nur die Apparatkonstante k zu bestimmen, um hieraus die relative Feuchtigkeit $\frac{p_o}{p_s}$ zu finden.

Zu diesem Zweck bringt man die Anordnung in vollständig getrocknete Luft ($p_o = 0$), mißt den sich bei irgendeiner Temperatur einstellenden Druck Δp_s und sieht das zugehörige p_s in einer Dampfdrucktabelle nach. k ergibt sich dann aus der Beziehung

$$\Delta p_s = k p_s. \quad (2)$$

¹ Helv. Physica Acta 17, 437 (1944).

Es läßt sich die Luftfeuchtigkeit aber auch ohne Kenntnis von k finden, wenn man zu der Anordnung (Abb. 1) noch eine zweite gleiche verwendet, mit dem Unterschied, daß man statt des Wassers ein Trockenmittel in das Gefäß hineinbringt. Bei dieser stellt sich dann ein Unterdruck Δp_0 ein, der proportional dem Partialdruck p_0 der Außenluft ist und somit gegeben ist durch

$$\Delta p_0 = k p_0. \quad (3)$$

Dividiert man (1) durch (3), so fällt k heraus, und man erhält

$$\frac{\Delta p}{\Delta p_0} = \frac{p_s}{p_0} - 1$$

und damit die relative Feuchtigkeit

$$f = 100 \frac{p_0}{p_s} = \frac{\Delta p_0}{\Delta p_0 + \Delta p} \quad (4)$$

Für die Praxis ist es aber bequemer, ohne Trockenmittel auszukommen und nur ein einziges mit Wasser beschicktes Instrument zu verwenden. In diesem Falle muß dann allerdings die individuelle Konstante k bekannt sein. Setzt man ihren Wert aus (2) in (1) ein, so ergibt sich folgender Ausdruck für die relative Feuchtigkeit

$$100 \frac{p_0}{p_s} = f = 100 - 100 \frac{\Delta p}{\Delta p_s} \quad (5)$$

Trägt man daher Δp als Abszisse und f als Ordinate auf, so erhält man eine Gerade, aus der man für jedes gemessene Δp die zugehörige Feuchtigkeit f entnehmen kann. Die Gerade geht durch die Punkte ($f=100$, $\Delta p=0$) und ($f=0$, $\Delta p=\Delta p_s$) hindurch. Jeder Temperatur entspricht nun eine andere Gerade, da Δp_s von der Temperatur abhängt, im besonderen mit dieser ansteigt. Da aber Δp_s stets proportional p_s , so muß diese Größe nur für eine einzige beliebige Temperatur experimentell bestimmt werden, für alle anderen ergibt sie sich mit Hilfe des Proportionalitätsfaktors nach (2). Indem man nun z. B. von Grad zu Grad die betreffenden Δp_s als Abszissen aufträgt, erhält man eine Kurvenschar (Abb. 2), aus der für jeden Temperaturwert die

Darauf sieht man auf der Tabelle nach, wo die Vertikale über dem Manometerwert die Temperaturgerade schneidet, und liest die Ordinate, d. h. die Feuchtigkeit, ab.

Das Diffusionshygrometer

Einrichtung

In Abb. 3 ist die Ausführungsform des neuen Hygrometers, wie es im *Physikalischen Institut der Universität Bern* entwickelt worden ist, wiedergegeben. Während ursprünglich Doppelinstrumente (s. o.) aus Glas hergestellt worden sind und gelegentlich empfindliche Metallmanometer Verwendung fanden, wurden schließlich

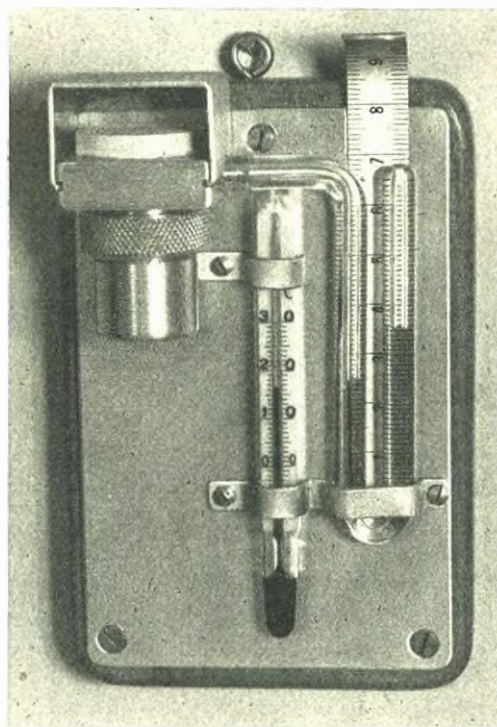


Abb. 3

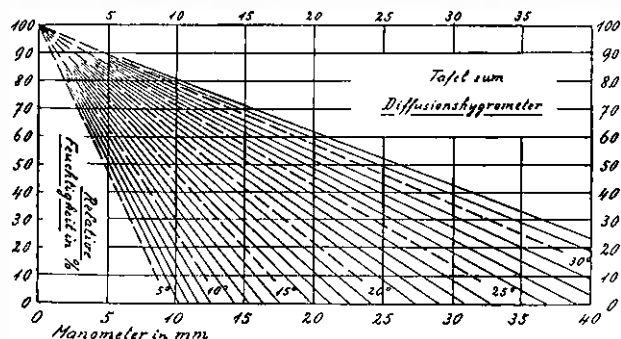


Abb. 2

Der Übersichtlichkeit halber sind nur die horizontalen und vertikalen Linien für die Zehner- bzw. Fünferwerte eingezeichnet

Feuchtigkeit entnommen werden kann. Man liest zunächst die Temperatur und den Manometerdruck ab.

möglichst kleine Metallgefäße und U-Rohr-Manometer als zweckmäßig befunden. So konnte einesteiis das Volumen möglichst klein gehalten werden, was eine rasche Einstellung des Diffusionsdruckes ermöglicht, anderenteils ein rascher Temperatúrausgleich erzielt werden, um auch bei Temperaturänderungen eine prompte Einstellung des Instrumentes zu erhalten.

Das Instrument besteht so aus einem kleinen Metallzylinder, dessen unterer Teil abschraubbar ist, um das nötige Wasser (einige cm³) einfüllen zu können. Über der porösen Platte, die oben abschließt, ist noch ein Metallsteg zum Schutze gegen Verschmutzung angebracht. Als Manometerflüssigkeit dient Paraffinöl. Die Ablesung erfolgt an einer Millimeterskala, deren Nullpunkt an die Stelle des unteren Meniskus geschoben werden kann.

Die Ausführung des Diffusionshygrometers, wie es fabrikmäßig von der Firma Rueger in Lausanne unter der Markenbezeichnung «Hygrotherm» hergestellt wird, ist in Abb. 4 wiedergegeben. Hier wird das «Be-

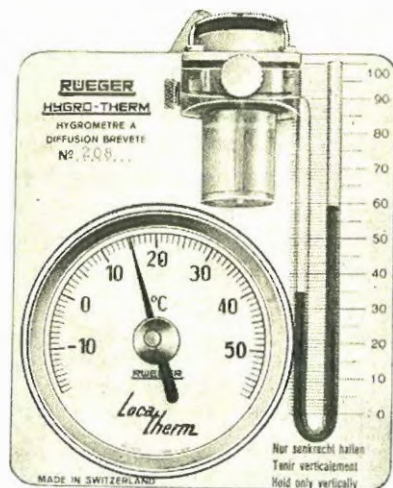


Abb. 4

triebswasser» durch eine seitliche Öffnung eines aus transparentem Material bestehenden Tüpfchens eingespritzt, und ein Metallthermometer dient zur Temperaturanzeige.

Eigenschaften

Es liegt im Wesen der Diffusion, daß das Hygrometer eine gewisse Zeit gebraucht, um sich mit der Atmosphäre ins Gleichgewicht zu setzen. Dank dem kleinen Volumen und der geringen Maße des Hygrometergefäßes einerseits und passender Wahl der Porosität der Deckplatte andererseits ließ sich die *Einstelldauer* auf einige Minuten reduzieren. Die Porosität bestimmt weitgehend auch die Apparatkonstante, d. h. die Größenordnung der Manometerausschläge. So zeigt das Hygrometer nach Abb. 4 etwa doppelt so große Drucke an wie dasjenige nach Abb. 3. Die Ablesetabellen sind dementsprechend verschieden. Um für alle fabrizierten Instrumente stets dieselben Tabellen mitliefern zu können, muß für gleiche Porosität aller benützten Platten gesorgt werden. Da sich fabrikatorisch Platten genau gleicher Beschaffenheit kaum herstellen lassen, muß man diejenigen gleicher Eigenschaft aus einer größeren Serie auslesen. Das geschieht am einfachsten so, daß man die Diffusionsgeschwindigkeit der Luft durch diese Platten bestimmt und diejenigen mit gleichen Werten herausucht.

Für Präzisionsmessungen ist es wichtig zu wissen, wie man auch mit Hilfe einer Tabelle, die der Apparatkonstanten nicht völlig entspricht, genaue Werte erhalten kann, bzw. welche *Korrektion an der Ablesung* anzubringen ist. Wir denken uns zur ungenauen Tabelle eine genaue hinzu (Abb. 5) und kennzeichnen die Größen auf der ersteren mit '. Nun greifen wir auf beiden die Temperaturgerade für irgendeinen Wert t heraus. Die

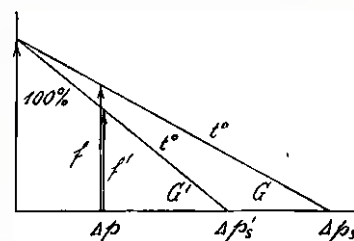


Abb. 5

richtige G zielt nach dem richtigen Δp_s , die ungenaue G' nach den unrichtigen $\Delta p_s'$. Für die gegebene Temperatur t lesen wir beim Diffusionsdruck Δp statt des richtigen Wertes f den abweichenden f' ab. Die Korrektur beträgt $\Delta f = f - f'$. Diese berechnet sich nun aus den Proportionen

$$\frac{f'}{100} = \frac{\Delta p_s' - \Delta p}{\Delta p_s'} \quad (6a)$$

$$\text{und} \quad \frac{f}{100} = \frac{\Delta p_s - \Delta p}{\Delta p_s} \quad (6b)$$

Hieraus folgt zunächst

$$f - f' = 100 \left(\frac{\Delta p}{\Delta p_s'} - \frac{\Delta p}{\Delta p_s} \right) \quad (7)$$

$$\text{oder} \quad f - f' = 100 \frac{\Delta p}{\Delta p_s'} \left(1 - \frac{\Delta p_s'}{\Delta p_s} \right).$$

Setzt man gemäß (6a) $100 \frac{\Delta p}{\Delta p_s'} = 100 - f'$, so erhält man die einfache Beziehung

$$\Delta f = f - f' = (100 - f') \left(1 - \frac{\Delta p_s'}{\Delta p_s} \right). \quad (8)$$

Hiernach hat man die Ablesung f' von 100 zu subtrahieren und mit dem ein für allemal zu bestimmenden Faktor $1 - \frac{\Delta p_s'}{\Delta p_s}$ zu multiplizieren. Je nachdem $\Delta p_s' < \Delta p_s$, fällt die Korrektur Δf negativ oder positiv aus. Sie ist um so größer, je kleiner die Feuchtigkeit f' , und beträgt maximal so viele Prozente, als in Prozenten $\Delta p_s'$ von Δp_s abweicht.

Die Frage, ob die *Höhe des Luftdruckes* (Barometerstand) einen Einfluß auf die Anzeige des Instrumentes ausübt, wurde seinerzeit (l.c.) offengelassen. Doch war schon aus theoretischen Gründen anzunehmen, daß dieser nur gering sein könne und in vielen Fällen nicht zu berücksichtigen sei. Inzwischen ausgeführte Messungen haben nun ergeben, daß Δp_s bei *Abnahme* des Luftdruckes um 10 mm Hg etwa 1% *zunimmt*. Der Einfluß ist also, wenn nicht außerordentliche Barometerschwankungen vorliegen, sehr gering. Bei starker Luftverdünnung nimmt dann allerdings Δp_s in steigendem Maße zu und wird bei völliger Luftleere schließlich den Betrag des Sättigungsdruckes p_s selber erreichen. Dies muß bei der Luftdruckabnahme in größeren Höhen über Meer dadurch berücksichtigt werden, daß man dem Instrument eine Tafel mit entsprechend flacheren Temperaturgeraden beigibt.

Für die kleinen Abweichungen, die durch die örtlichen Barometerschwankungen entstehen, die indessen auch nur bei Präzisionsmessungen in Frage kommen, läßt

sich die Korrektur leicht angeben. Da in diesem Bereich Δp_s linear mit der Änderung des Barometerdruckes zusammenhängt, kann geschrieben werden

$$\Delta p_s = \Delta p_{so} (1 - \mu \Delta b), \quad (9)$$

wo Δp_{so} den Diffusionsdruck bei Sättigung für irgendeinen gewählten Normalstand des Barometers b_o (z. B. den mittleren örtlichen Barometerstand) und Δb die Änderung $b - b_o$ bedeutet. μ ist von der Größenordnung 10^{-3} Torr $^{-1}$. Bei dem Ausdruck (8) ist keine Voraussetzung über die Höhe des Luftdruckes gemacht. Er gelte für den beliebigen Barometerstand b . D. h. Δp_s wäre der Sättigungsdiffusionsdruck beim Luftdruck b . Setzen wir den Wert von Δp_s aus (9) in (8) ein, so erhalten wir als Korrektur

$$\Delta f = (100 - f') \left(1 - \frac{\Delta p_s'}{\Delta p_{so} (1 - \mu \Delta b)} \right). \quad (10)$$

$\Delta p_s'$ bedeutet also den auf der unkorrekten Tabelle aufgetragenen Sättigungswert (für irgendeine Temperatur), Δp_{so} den richtigen Sättigungswert, wie er für den Bezugsbarometerstand b_o stimmt. $\frac{\Delta p_s'}{\Delta p_{so}}$ ist demnach eine Instrumentalkonstante. Wenn man sie mit λ bezeichnet, so schreibt sich für Δf

$$\Delta f = (100 - f') \left(1 - \frac{\lambda}{1 - \mu \Delta b} \right). \quad (11)$$

Die Korrektur ist offenbar null, wenn der Barometerdruck gerade die Bedingung erfüllt

$$\lambda = 1 - \mu \Delta b,$$

ließe sich also für den in Abb. 5 dargestellten Fall durch entsprechende Luftdruckerhöhung realisieren.

Die Meßgenauigkeit des Hygrometers hängt im übrigen von der Ablesegenauigkeit ab. Bei einer mittleren Temperatur von 20° und einem Ablesefehler von $\pm 0,5$ mm beträgt die Ungenauigkeit ca. $\pm 1\%$ relative Feuchtigkeit. Je niedriger die Temperatur, d. h. je steiler die Isothermen verlaufen, um so ungenauer das Resultat, so daß das Hygrometer bei niedrigen Temperaturen (unterhalb 5°), solange nicht noch empfindlichere Manometer zur Verfügung stehen, schließlich nicht mehr verwendbar ist. Hingegen nimmt mit steigenden Temperaturen, d. h. mit größer werdendem Δp_s die Genauigkeit noch zu. Das Betriebswasser muß dann allerdings wegen der stärkeren Verdampfung häufiger erneuert werden, während dies für gewöhnlich nur alle zwei bis drei Monate nötig ist. Auch muß, soll das Instrument für einen größeren Temperaturbereich verwendbar sein, die Frage abgeklärt sein, ob die Apparatkonstante k bzw. die Wirkung der porösen Platte temperaturunabhängig ist. Wie sich feststellen ließ, ist dies für die Ausführung nach Abb. 3 im Bereich von 20 bis 50° Grad der Fall. Ferner muß an die Ausdehnung der Manometerflüssigkeit mit der Temperatur gedacht werden. Da die Dichte abnimmt, werden bei gleichen Drucken die Ausschläge größer. Der Volumenausdehnungskoeffizient des verwendeten Paraffinöls wurde für mittlere Temperatur zu $0,75 \cdot 10^{-3}$ be-

stimmt. Dies ergibt für 10° Temperaturerhöhung eine Verlängerung der Manometersäule um $0,75\%$. Die Korrektur ist also, sofern es sich nicht um größere Drucke und Temperaturdifferenzen handelt, praktisch zu vernachlässigen.

Um allgemein zuverlässige Angaben zu erhalten, ist das Instrument vor der Bestrahlung durch die Sonne oder Heizkörper zu schützen. Auch wird man nicht während rascher Änderung der Temperatur oder des Luftdruckes (starke Windströmung) messen. Im übrigen bleibt die Anzeigegenauigkeit dauernd erhalten, sofern die poröse Platte nicht durch Fett oder Öl verdorben wird. Staubablagerung stört indessen kaum.

Weiterentwicklung

Zwecks Vereinfachung der Handhabung und Vermeidung der Zweiteiligkeit des Instrumentes wird man versuchen, die Ablesetabelle dem Hygrometer selbst einzuverleiben und, wenn möglich, eine direkte Ablesbarkeit der Feuchtigkeit herbeizuführen. Über ein Modell unter Verwendung eines Hg-Thermometers und eines Metallmanometers ist seinerzeit schon berichtet worden². Im folgenden soll das Prinzip angegeben werden, nach dem mit Hilfe eines Metallthermometers und eines Flüssigkeitsmanometers ein direktzeigendes Instrument hergestellt werden kann.

Es ist zu beachten, daß die Feuchtigkeit f sich aus den beiden Größen Δp und t ableitet. Es ist $f = \varphi(\Delta p, t)$. Tragen wir daher t als Abszisse und Δp als Ordinate auf (Abb. 6), so entspricht dem Punkt P eine ganz bestimmte

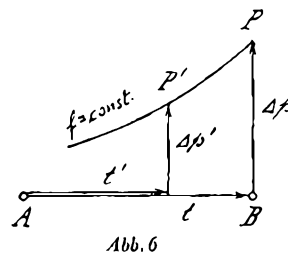


Abb. 6

Feuchtigkeit f . Trägt man nun alle einer bestimmten Feuchtigkeit f zugehörigen t - und Δp -Werte auf, so erhält man eine Punktfolge oder Kurve $f = \text{const.}$. Sinkt z. B. die Temperatur bei gleichbleibender Feuchtigkeit von t auf t' , so fällt Δp auf $\Delta p'$. Man kann nun von Prozent zu Prozent ansteigend alle Kurven gleicher Feuchtigkeit (die Isohygren zwischen 0 und 100% aufzeichnen und mit Hilfe dieser Kurvenschar die relative Feuchtigkeit finden. Zu diesem Zwecke hat man die Manometersäule ein für allemal an die Stelle B zu bringen und das Kurvenblatt mit dem Anfangspunkt A so weit seitlich zu verschieben, daß die Strecke AB der vorhandenen Temperatur entspricht. Jetzt hat man nachzusehen, auf welcher Isohygren der Punkt P (der Manometermeniskus!) liegt. Die seitliche Verschiebung des

² Schweiz. Techn. Z. 44, Nr. 13, 189 (1947).

Kurvenblattes braucht nicht von Hand vorgenommen zu werden. Sie erfolgt selbsttätig, wenn man das Kurvenblatt in passender Weise mit der Bewegung eines Metallthermometers koppelt. Natürlich kann ebensogut das Kurvenblatt fest stehen und das Manometer durch das Metallthermometer seitlich verschoben werden. Da die Metallthermometer nicht geradlinige, sondern drehende Bewegungen ausführen, wird die Anordnung zweckmäßigerweise zylindrisch ausgestaltet.

So handlich und für den allgemeinen Gebrauch geeignet auch die Diffusionshygrometer mit direkter Ablesung sind, so ist die Ablesegenauigkeit infolge der Breite des Manometermeniskus und der Schräge der Isohygren doch etwas beeinträchtigt. Auch sind Korrekturen bei unvollständiger Übereinstimmung der Kurvenschar schwer anzubringen. Wenn es auf genaue Messungen ankommt, dürfte daher das Instrument mit separater Tabelle vorzuziehen sein.

Chronique Chronik Cronaca

Die Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft findet am 1. März 1953 in Neuenburg statt.

Prof. Dr. E. CHERBULIEZ, Genf, wurde zum Präsidenten der Internationalen Nomenklatur-Kommission für Biochemie gewählt.

Zu Ehrenmitgliedern der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft wurden ernannt: Prof. C. K. INGOLD, London, Prof. J. TIMMERMANS, Bruxelles, und Prof. K. FREUDENBERG, Heidelberg.

Der 14. Internationale Kongreß, welcher der organischen Chemie gewidmet sein soll, und die 18. Konferenz der Internationalen Chemie-Union finden 1955 in Zürich statt.

Abwasserbiologische Kurse finden vom 2.-6. März und 5. bis 9. Oktober 1953 an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt, Veterinärstraße 6, München 22, statt.

Un groupe de travail composé de spécialistes européens et américains, réunis à Paris au siège de l'Organisation Européenne de Coopération Economique, vient de terminer l'examen des méthodes pouvant conduire à l'emploi de minerais pauvres (métalliques ou non), c'est-à-dire marginaux ou difficiles à traiter en raison de leur nature complexe. Cette étude complète celle qui avait été faite précédemment sur la conservation et la substitution de matières premières rares. Ces spécialistes ont procédé à un échange d'informations sur les

moyens d'action, en équipement et en personnel scientifique, dont disposent les laboratoires de recherches européens susceptibles d'étudier ce domaine particulier et sur les travaux de recherches actuellement en cours. Les informations ainsi rassemblées, complétées par les renseignements supplémentaires que fourniront incessamment les représentants des pays européens qui ont participé à cette réunion, seront réunies dans un projet de rapport qui sera ultérieurement soumis au Comité de la Productivité et de la Recherche Appliquée de l'O. E. C. E.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Neue Mitglieder

Ferrero Claude, dipl. Ing.-Chem., Asylstraße 4, Zürich 7/32
Grote Werner Dr., Rauracherstraße 14, Riehen
Lergier William, dipl. Chem., Elfenauweg 4, Bern
Ochsenhein Peter, stud. chem., Brückfeldstraße 10a, Bern
Reist Pierre, dipl. Ing.-Chem., Liebeggweg 5b, 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

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 12. Juni 1952

V. KOHL (Merligen), *Sprengstoffe: Prüf- und Untersuchungsmethoden*

Es wurde der Versuch unternommen, in gedrängter allgemeinverständlicher Weise einen möglichst vollständigen Überblick über die für Sprengstoffe charakteristischen Eigenschaften, Größen und Konstanten zu geben, mit besonderer Berücksichtigung der Methoden zu ihrer Ermittlung.

Einleitend wurde der Begriff Sprengstoff definiert als metastabiles System mit möglichst großem Energieinhalt, derart, daß diese Energie innert einem Minimum an Zeit frei wird, wobei noch ein genügend großes Gasvolumen entbunden werden muß, durch dessen Druckentfaltung an Hindernissen mechanische Arbeit geleistet werden kann.

Die charakteristischen Größen und Konstanten wurden in drei Gruppen eingeteilt: a) betreffend Wirkung und Leistungsfähigkeit, b) Handhabungssicherheit, c) Stabilität (Lagerbeständigkeit). Anhangsweise fanden allgemeine physikalische und chemische Größen, die für Sprengstoffe von Bedeutung sind,

Erwähnung, wie Dichte, Schmelzpunkt, Hygroskopizität, pH-Wert usw.

a) Zuerst wurden die Größen behandelt, die allein bei Kenntnis der Zusammensetzung und der Bildungsenthalpie der Bestandteile auf Grund thermodynamischer Gesetze und der bekannten Werte der Molwärmen der gasförmigen Schwadenbestandteile sich rechnerisch ermitteln lassen. Es sind dies vor allem: die Detonationswärme, definiert als die Energie, die in der Front der Detonationswelle frei wird, bezogen auf 1 kg Sprengstoff (Q_0); die Detonationstemperatur, gekennzeichnet als diejenige theoretische Maximaltemperatur, auf die sich die Explosionsgase erhitzen könnten, gegeben nach $t^0 = Q_0 / \Sigma c_p$, das Volumen der entbundenen Gase, reduziert auf Normalbedingungen (0°, 760 mm), bezogen auf 1 kg. Des weiteren die spezifische Energie, als ein Ausdruck der dem Sprengstoff innewohnenden Arbeitsfähigkeit, ein Wert, zahlenmäßig gleich dem Druck, den die Detonationsgase auf die Detonationstemperatur erhitzt in einem Volumen von 1 Liter ausüben würden, wieder bezogen auf 1 kg Sprengstoff.

Am Beispiel des Tricyclomethylentrinitramins (Hexogen, T4) wurde die Berechnungsweise nach J. F. ROTH vordemon-

striert. Methoden zur experimentellen Ermittlung dieser Größen wurden angegeben.

Ausführlich wurden die Bestimmungsmethoden der für die Praxis bedeutungsvollen Größen: Brisanz, Detonationsgeschwindigkeit und Arbeitsfähigkeit, behandelt.

Die Brisanz, definiert nach KAST-WÖHLER als Impulsdifferential in einem Zeitdifferential über einen gegebenen Querschnitt, wird gemessen durch die Wirkung, die eine Sprengstoffsäule gegebenen Durchmessers auf eine durch die Versuchsbedingungen definierte Unterlage ausübt. Bei der Methode nach HESS wird ein Bleizylinder pilzartig verkürzt, gestaucht und die Verkürzung als Maß der Brisanz genommen. Im Apparat nach KAST-SARREAU wird durch den Schlag der Detonationsdruckwelle ein Kupferzylinder verkürzt. Diese sowie andere angeführte Methoden ergeben aber alle nur relative Werte, die lediglich erlauben, die Sprengstoffe zueinander in Beziehung zu setzen.

Die Detonationsgeschwindigkeit, als Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonationswelle in der Sprengstoffsäule, übt maßgeblichen Einfluß auf die Brisanz aus. Gemessen wird sie entweder mittels direkter Methoden (Funkenchronograph, optischer Chronograph) oder auf indirektem Wege nach der Ausführung von DAUTHCHE mittels eines Vergleichssprengstoffes bekannter Detonationsgeschwindigkeit. Anhand von größeren Versuchserien wurde die Abhängigkeit der Detonationsgeschwindigkeit von der Ladedichte gezeigt und diskutiert.

Als Maß der Arbeitsfähigkeit wird die Ausweitung der zylindrischen Bohrung eines Bleiblockes genommen, die erzielt wird, wenn 10 g des Sprengstoffes in dieser Bohrung zur Detonation gebracht werden. Varianten dieses Prinzips wurden beschrieben und ihre Brauchbarkeit kritisch betrachtet.

b) Maßgebend für die Handhabungssicherheit ist vor allem die Schlagempfindlichkeit, Reibungsempfindlichkeit und – für Sprengstoffe in Kohlengruben – die Flammzeit und Flammgröße. Ermittelt wird die Schlagempfindlichkeit unter dem sogenannten Fallhammer (meist 2 oder 5 kg schwer), wobei als Maß die Fallhöhe genommen wird, bei der noch eine Veränderung des Sprengstoffes wahrnehmbar ist (Detonation, Deflagration oder auch nur Anbrennung). Es wurden verschiedene Ausführungen dieses Apparates geschildert und ihre Ergebnisse zueinander in Beziehung gesetzt.

c) Wertvolle Rückschlüsse auf die Lagerbeständigkeit eines Sprengstoffes ergeben alle Methoden, die das Verhalten eines Explosivs bei Temperatureinflüssen erfassen. Es wurde beschrieben der Test nach ANEL bei 80°C, bei der die Zeit gemessen wird, in der durch Verfärbung eines KJ-Stärkepapiers das Auftreten oxydierender Zersetzungsprodukte festgestellt wird. Beim Test mit Methylviolettpapier bei 135°C zeigt das Reagenspapier das Auftreten nitroser Gase an. Die Prüfung nach TAGLIANI wird so ausgeführt, daß der Sprengstoff in einem evakuierten Gefäß auf 120°C gehalten wird und die Druckänderung als $f(t)$ in einer Kurve festgelegt wird. Ergänzt werden diese Prüfungen durch die Ausführung des

Lackmus-Testes, bei 120°C, durch den das Auftreten saurer Zersetzungsprodukte erfaßt werden soll, und die Bestimmung der Verpuffungstemperatur.

Autoreferat

Robert-Gnehm-Stiftung und Naturforschende Gesellschaft Zürich

Außerordentliche Sitzung vom 1. Dezember 1952

M. A. LAUFFER (Pittsburgh, USA), *Physikalische Chemie der Viren*

Viren sind submikroskopische, krankheitserregende und sich vermehrende Wesen. Sie wurden erstmals im Jahre 1898 als Agenzien erkannt, die sich von gewöhnlichen Bakterien unterscheiden. Bis 1935 waren die meisten ihrer Eigenschaften unbekannt. In diesem Jahr erhielt STANLEY durch Anwendung von chemischen Reinigungsmethoden Tabakmosaik-Virus als kristallisiertes Protein. Seitdem wurden viele Viren gereinigt: Influenza-Virus, Kaninchen-Papilloma-Virus, Vaccinia-Virus und viele Bakteriophagen. Einige Viren wurden kristallisiert: Tabakmosaik-Virus, Tomaten-«Bushy stunt»-Virus, Tabaknekrosis-Virus, «Southern bean mosaic»-Virus und Rüben-Gelbmosaik-Virus.

Durch Anwendung des Elektronenmikroskopes, der Ultrazentrifuge, der TISELIUS-Elektrophorese-Apparatur und durch Messungen des Diffusionskoeffizienten, der Viskositätszahl, der Strömungsdoppelbrechung usw. hat man die Gestalt, die Größe und die Hydratation verschiedener Viren bestimmt. Die charakteristischen Teilchen des Tabakmosaik-Virus sind Stäbchen, deren Länge 3000 Å und Durchmesser 152 Å betragen. Tomaten-«Bushy stunt»-Virus und «Southern bean mosaic»-Virus haben kugelige charakteristische Teilchen mit einem ungefähren Durchmesser von 250 Å. Influenza-Virus-Teilchen weisen einen Durchmesser von ungefähr 800 Å auf. Alle diese charakteristischen Teilchen sind hydratisiert und enthalten 0,3 bis 1,0 cm³ Wasser pro Gramm getrocknetes Protein.

Die wichtigste Frage ist, ob die charakteristischen Teilchen der Viren wirklich die Infektionsträger sind. Man kann den Operationalismus von BRIDGMAN anwenden, um diese Frage zu untersuchen. Durch Anwendung von Infektionsaktivitätsmessungen als Beobachtungsmethode kann man den Sedimentationskoeffizienten und die elektrophoretische Beweglichkeit bestimmen. Wenn man optische Methoden zur Beobachtung anwendet, kann man dieselben Eigenschaften der charakteristischen Teilchen bestimmen. Sind der Infektionsträger und das charakteristische Teilchen identisch, so sollten diese Eigenschaften übereinstimmen. Bei «Southern bean mosaic»-Virus, Tabakmosaik-Virus, PR8-Influenza-A-Virus wurden diese Übereinstimmungen gefunden. Man kann also annehmen, daß die charakteristischen Teilchen und die Infektionsträger identisch sind. Wahrscheinlich ist bei Vaccinia-Virus, Kaninchen-Papilloma-Virus und einigen Bakteriophagen diese Identität auch vorhanden.

Autoreferat

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten, Mediziner und Biologen. Von FISCHER-FRERICHS-AWE. 10. Auflage. Lieferungen 1 und 2. Je 128 Seiten. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1952. Broschiert DM 16.40. – Gegenüber der letzten Ausgabe hat das Werk, soweit sich dies aus den ersten zwei Lieferungen beurteilen läßt, tiefgreifende und begrüßenswerte Veränderungen erfahren. Speziell der allgemeine Teil, der gut zwei Drittel der ersten Lieferung umfaßt, erscheint in völlig neuem Gewande, wobei den Fortschritten der letzten zwanzig Jahre bezüglich unserer Kenntnisse vom Aufbau der Materie sehr eingehend Rechnung getragen wird. Es ist dem Neubearbeiter gelungen,

in relativ kurzer und prägnanter, aber trotzdem sehr leicht verständlicher Form dem chemisch orientierten Naturwissenschaftler eine solide Grundlage zu vermitteln, wobei neben dem schon als klassisch zu bezeichnenden Grundgesetzen der Chemie nun auch der Aufbau der Atome und der damit zusammenhängenden Kernphysik die für den Biologen nötige Aufmerksamkeit geschenkt wird. Neu ist auch die weitgehende Einführung der Oktettsschreibweise der chemischen Bindungen, welche in einem speziellen Kapitel der Einführung klar und einfach erläutert wird. Als Konzession an die ältere Generation wird die neue Schreibweise im monographischen Teile des

Werkes zwar nur dort verwendet, wo die bisherige Schreibweise den tatsächlichen Verhältnissen und dem heutigen Stande der Erkenntnis nicht gerecht zu werden vermag. Die Monographien der ersten und zweiten Lieferung umfassen Wasserstoff, Sauerstoff, die Halogene, Chalkogene, die Stickstoffgruppe, Bor- und Kohlenstoff. Der Aufbau dieses Teiles lehnt sich weitgehend an die 9. Auflage an, hat aber eine völlige und gründliche Überarbeitung erfahren und ist sehr weitgehend modernisiert. Auch hier ist vom alten Grundsatz, Kapitel rein theoretischen Inhaltes, wie Chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz u. a. m., in die Monographien der Elemente und Verbindungen dort einzustreuen, wo diese Gesetze und Zusammenhänge an den entsprechenden Beispielen am leichtesten erklärt werden können. Man gewinnt aus den ersten zwei Lieferungen den Eindruck, daß das Werk eine sehr vorteilhafte Um- und Überarbeitung erfahren hat und dies mit einem sehr großen didaktischen Geschicke erfolgte. Wenn die Bearbeitung des restlichen Teiles des Werkes in gleichem Sinne erfolgt, so wird hiermit ein Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie geschaffen werden, das im deutschen Sprachgebiete eine empfindliche Lücke schließen wird und rückhaltlos empfohlen werden kann.

H. MÜHLEMANN

An Introduction to the Chemistry of Hydrides. Von D. T. HURD. X + 231 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1952. Gebunden \$ 5.50. – Dieses Buch ist eine weitere Monographie, die die Chemie einer ganzen Verbindungsklasse schildert. In einem ersten Kapitel werden allgemeine Gesichtspunkte über die Struktur der Hydride und die chemische Bindung besprochen. Es folgt die Behandlung der salzartigen Hydride. In den Abschnitten über die Hydride mit covalenter Bindung werden die Wasserstoffverbindungen der dritten (B, Al, Ga) bis siebenten Gruppe des periodischen Systems behandelt. Ein besonderes Kapitel ist den komplexen Hydriden gewidmet. Dieses hat durch die große praktische Bedeutung des LiAlH_4 besondere Aktualität. In den beiden letzten Kapiteln kommen die Wasserstoffverbindungen der Übergangsmetalle sowie der Metalle der Gruppen 1b bis 3b zur Sprache. Der Hauptakzent des Buches liegt auf den covalenten und komplexen Hydriden, und hier wird eine sehr übersichtliche Darstellung des aktuellen Gebietes gegeben. Jedem Kapitel ist ein Literaturnachweis beigelegt, der wohl nicht als vollständig, aber im allgemeinen doch als hinreichend bezeichnet werden kann. Nicht ganz im gleichen Maß zu befriedigen vermag die Darstellung der metallischen Hydride, und hier fällt bei einigen – wie z. B. beim Kupferhydrid – die Unvollkommenheit der benutzten Literatur auf. Von den beiden in der Literatur registrierten Strukturen ist nur die falsche angegeben. Besonderes Gewicht wird auf Hinweise für praktische Verwendung von Hydriden als Reduktionsmittel gelegt, und so ist das Buch vor allem auch für den organischen Chemiker von besonderem Interesse.

W. FEITKNECHT

Maleic Anhydride Derivatives (Reactions of the Double Bond). Von L. H. FLETT und W. H. GARDNER. X + 269 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1952. Gebunden \$ 6.50. – Lassen sich zur Lösung irgendeines synthetischen Problems, sei es technischer oder wissenschaftlicher Natur, mit Vorteil aus Maleinsäureanhydrid oder seinen einfachen Derivaten aufgebaute Reaktionsprodukte verwenden? Um eine Antwort auf diese Frage zu geben, schreiben die aus der Industrie stammenden Autoren ihr Buch, in dem in sehr einfacher und schematischer Weise 116 verschiedene Reaktionstypen des Maleinsäureanhydrids besprochen werden. Die einzelnen Reaktionstypen sind, was für ein Werk dieser Art ausschlaggebend ist, in origineller und übersichtlicher Weise eingeteilt. Die vorliegende Schrift stellt kein Lehrbuch oder eine Monographie dar. Vielmehr handelt es sich um eine nach dem mit der Maleylgruppe sich umsetzenden Reaktand geordnete Spezialkartei, in der jeder Reaktionstyp zwei Seiten einnimmt. Auf der linken Seite werden Anwendungsbereich der betreffenden Reaktion und

bekannte oder vorausschbare Anwendungsmöglichkeiten des Reaktionsproduktes diskutiert. Auf der rechten Seite wird die betreffende Reaktion mit Strukturformeln formuliert und eine vereinfachte, von ausgewählten Zitaten gefolgte Arbeitsvorschrift gegeben. Reaktionsmechanismen, stereochemische Probleme usw. werden, dem Sinne des Buches entsprechend, nicht behandelt. Das sorgfältig ausgestaltete Werk kann für Chemiker, welche die eingangs gestellte Frage berührt, empfohlen werden.

II. SCHMID

Zur Struktur und Materie der Festkörper. VIII + 304 Seiten mit 95 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin 1952. Geheftet DM 28.60. – Der Bericht enthält acht an einer Diskussions-tagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft gehaltene Vorträge, welche samt der an sie anschließenden Diskussion *in extenso* wiedergegeben werden. Unter sich stehen die Beiträge in keinem näheren Zusammenhang, sondern behandeln – teils mehr im Sinne von Originalarbeiten, teils als zusammenfassende Berichte – einige (eher willkürlich ausgewählte) Themen der neuzeitlichen Kristallkunde: so betreffen zwei Vorträge Kapitel der Strukturtheorie, zwei andere Fragen der Kristallgenese, ein weiteres ein metallphysikalisches Thema, während sich die übrigen der Fehlordnung in Kristallen, dem statistischen Charakter der Feinstruktur hochmolekularer Stoffe und endlich den Existenzbedingungen von Glaszuständen widmen.

E. BRANDENBERGER

Organic Synthesis, Vol. 32. Herausgegeben von R. T. ARNOLD unter Mithilfe von zahlreichen Fachbearbeitern. VI + 119 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1952. Gebunden \$ 3.50. – Auf die Nützlichkeit und Zuverlässigkeit der zur Standardausrüstung von organisch-präparativen Laboratorien gehörenden *Organic Synthesis* braucht nicht gesondert hingewiesen zu werden. Der neue, in bekannter Aufmachung erschienene Band 32 bringt Arbeitsvorschriften für 43 Präparate aus der gesamten organischen Chemie. Aus der aliphatischen Reihe sei das zur Überführung von Äthylenen in Chlorhydrine geeignete tertiäre Butylhypochlorit, der für Diensynthesen benutzte Acetylenearbonsäureester, sowie Cyclohexandion und Cyclopentadien und einige seiner Abkömmlinge aufgeführt. Ferner wird die Anlagerung von Acetylen an ein Keton und die Herstellung eines β -Chlorvinylketons aus dem Säurechlorid und Acetylen beschrieben. Beispiele aus der aromatischen Reihe stellen die Bereitung von 2-Aminobenzophenon und Thiobenzoesäure dar. Für Synthesen auf dem Puringebiet wichtig ist 2,6-Diamino-6-oxy-pyrimidin. Unter den Naturprodukten werden die Isolierung von Abietinsäure und die Herstellung von Flavon durch eine neuartige thermische Umlagerung von o-Benzoyloxy-acetophenon behandelt.

II. SCHMID

Die Fette und Öle. Von K. BRAUN und TH. KLUG. 5. Auflage. 145 Seiten. Sammlung Götschen, Band 335. Verlag W. de Gruyter, Berlin 1950. Geheftet DM 2.40. – Dieses allzuknappe Bändchen dürfte kaum einen Überblick über den heutigen Stand der Fett- und Ölindustrie bieten, denn eine Menge interessanter Neuerungen sind darin gar nicht erwähnt. Kurz gefaßte Arbeitsvorschriften enthält der Abschnitt über die Untersuchungsmethoden.

CIL SCHWEIZER

Cinquante ans de Perfectionnement Technique. 380 pages. Presses Documentaires, Paris 1952. Relié fr. fr. 4000.-. – Après une préface de LOUIS HACKSPILL, Membre de l'Institut, on trouve dans ce volume les trente-deux conférences faites pendant l'année 1950 au Centre de Perfectionnement Technique de Paris. Chaque sujet est traité par un spécialiste et cet ouvrage constitue un tableau extrêmement clair des progrès réalisés dans les diverses industries chimiques depuis 1900. On y trouve des chapitres sur la technique analytique, les industries gaze-

res, l'industrie française du pétrole, les chaudières à vapeur, les progrès de la lubrification, l'industrie frigorifique, la sécurité industrielle, les progrès en sidérurgie, les industries métallurgiques, les progrès de l'électrochimie, l'industrie chimique minérale, l'industrie des ciments, les revêtements, les industries verrières, l'industrie céramique, la catalyse, les industries organiques, les matières colorantes, l'industrie pharmaceutique française, la photographie, l'industrie des poudres et des explosifs, les industries de la parfumerie, l'industrie du caoutchouc, les industries de corps gras, les détersifs, l'industrie de pigments, vernis et peintures, les industries papetières, l'industrie des plastiques, les industries du cuir, l'industrie de la betterave à sucre, les industries de fermentation et l'industrie des produits et spécialités phytopharmaceutiques. Cet ouvrage très intéressant est relié très solidement.

CH. SCHWEIZER

Kunststoff-Praktikum. Von G. F. D'ALELIO. Übersetzung und deutsche Bearbeitung von K. H. HAUCK. 201 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1952. Gebunden DM 12,80. – Das Buch verfolgt das Ziel, den Studenten der Chemie mit den Grundreaktionen der Kunststoffherstellung durch Laboratoriumsarbeit bekanntzumachen. Es enthält im ersten Teil Herstellungsrezepte für: A: Phenoplaste, B: Aminoplaste, C: Aldehydharze und Polyester, D: Vinylpolymerisate, E: Kunstkautschuke, F: Cellulosederivate, G: Verschiedene Harze, und im zweiten Teil Vorschriften für Prüfverfahren der Ausgangs- und Endprodukte. Jedem Rezept sind Fragen beigelegt, deren Beantwortung den Praktikanten zwingt, sich mit den theoretischen Hintergründen der ausgeführten Arbeiten auseinanderzusetzen. Das Buch wird viel dazu beitragen können, den Technikums- und Hochschullehrer der deutschsprachigen Gebiete mit den Kunstharzen schon während der Ausbildung in angemessenen Kontakt zu bringen.

R. SIGNER

Paper Chromatography. A Laboratory Manual. Von R. J. BLOCK, R. LE STRANGE und G. ZWIG. X + 195 Seiten. Academic Press, New York 1952. Gebunden \$ 4,50. – Die Papierchromatographie hat seit ihrer Ausarbeitung durch CONSDEN, GORDON und MARTIN vor ungefähr zehn Jahren eine außerordentlich ausgedehnte Verbreitung gefunden. Das Buch ist eine der ersten Monographien, welche die Methode der Papierchromatographie und ihre Anwendungen zusammenfassend darstellt. Als «Labor-Handbuch» vermittelt das Werk nicht nur einen Überblick über das Gebiet, sondern enthält detaillierte Vorschriften zur Ausführung bewährter papierchromatographischer Trennungen, wobei verschiedene Arbeitsweisen einander gegenübergestellt werden. Ein Anhang enthält ein umfangreiches Literaturregister, ohne jedoch Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Das Buch ermöglicht dem Chemiker, sich in die Papierchromatographie einzuarbeiten und sie zweckmäßig anzuwenden, ohne die Originalliteratur studieren zu müssen. – Der Inhalt gliedert sich in einen kurzen historischen Abriss, die theoretischen Grundlagen und Berechnungsweisen papierchromatographischer Trennungen, die Arbeitsmethode und quantitative Papierchromatographie. Es folgt die Anwendung der Papierchromatographie zur Trennung und zum Nachweis der Aminosäuren, Amine und Proteine, der Kohlehydrate, organischen Säuren, Sterine, Purine, Antibiotika, Vitamine und anderer Stoffklassen. Den Abschluß bildet ein Abschnitt über die Trennung anorganischer Verbindungen. – Den Verfassern ist es geglückt, ein übersichtliches Laboratoriumshandbuch zu schaffen, das dem Chemiker ermöglicht, sich rasch in die Methode der Papierchromatographie einzuarbeiten und sie in der Praxis erfolgreich zu verwenden.

P. VON TAVEL

Die Wärmeabgabe von strömendem Heiß- und Sattdampf. Von G. WINCKELSESSER. Dechema-Monographie Nr. 244, Band 20. 111 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1952. Geheftet DM 11,90. – Es ist eine alte Streitfrage, ob bei vorgegebener Temperatur

des zu heizenden Mediums durch Heißdampf oder Sattdampf eine größere Wärmemenge pro Flächeneinheit übertragen wird. Es ist deshalb zu begrüßen, wenn dieser Frage eine ausführliche experimentelle Arbeit, die im Institut für Apparatebau der Technischen Hochschule Karlsruhe durchgeführt wurde, gewidmet ist. Nach Abklärung der Grundlagen der NUSSELT'schen Wasserhauttheorie und Diskussion der bisherigen theoretischen und experimentellen Arbeiten wird eine Gleichung für die Wärmeübergangszahl bei abnehmender Dampfgeschwindigkeit abgeleitet. Im experimentellen Teil der Arbeit wird die Kondensation des Wasserdampfes auf der Außenseite eines sorgfältig gereinigten Cu-Rohrs von 38 mm Außendurchmesser und etwa 1½ m Länge beobachtet. Die Versuche wurden bei Filmkondensation durchgeführt. Die Wandtemperatur wird mit zehn fest eingebauten Thermometern auf 0,24°C genau gemessen. Sowohl bei Sattdampf wie bei Heißdampf setzt die Kondensation in dem Augenblick ein, in dem die Wandtemperatur die Sättigungstemperatur unterschreitet. Bei kleinen Temperaturgefällen sind die gemessenen Wärmeübergangszahlen schlechter, als nach der Theorie zu erwarten wäre. Dies wird mit einer an der Rohrwand adsorbierten, dünnen, ruhenden Wasserschicht erklärt. Dagegen sind bei großem Temperaturgefälle die gemessenen Wärmeübergangszahlen größer als zu erwarten, offenbar weil dann die Wasserhaut nicht mehr laminar fließt. – Die Versuche ergaben, daß bei gleichen Verhältnissen auf der Wasserseite das Kühlwasser mit Heißdampf höher erwärmt wird als mit Sattdampf. Die unmittelbare Verwendung von Heißdampf ist darum immer zu empfehlen, ausgenommen in den Fällen, wo die die Wärme aufnehmende Flüssigkeit besonders temperaturempfindlich ist oder eine große Verkrustungsgefahr besteht.

P. GRASSMANN

Natural Perfume Materials. Von Y.-R. NAVES und G. MAZUYER. XVII + 338 Seiten. Reinhold Publishing Corporation, New York 1947. – Das vorliegende Buch ist eine Übersetzung der ersten Auflage der französischen Ausgabe *Les Parfums naturels*. Der erste Verfasser dürfte unseren Lesern als Chemiker wohl bekannt sein, während der zweite ein über reiche Erfahrung verfügender Parfumeur ist. Sie beginnen mit einem geschichtlichen Überblick über die Anwendung der natürlichen Riechstoffmaterialien, worauf sie die modernen Methoden der Riechstoffgewinnung mit Fetten und flüchtigen Lösungsmitteln beschreiben. Die Methode der Wasserdampfdestillation wird nicht behandelt. Ein dritter Teil ist der Zusammensetzung und der analytischen Untersuchung der Produkte gewidmet. Der letzte Teil besteht aus kurzen Monographien der pflanzlichen und tierischen Rohmaterialien. An jeden Abschnitt schließen sich zahlreiche Literaturhinweise. Außer dem üblichen Autoren- und Sachverzeichnis enthält dieses sehr gut ausgestattete Buch auch ein Verzeichnis der lateinischen Pflanzennamen.

CH. SCHWEIZER

Pulp and Paper, 2. Band. Von JAMES P. CASEY. XVII + 797–1405 Seiten. Interscience Publishers, New York und London 1952. – Der zweite Band dieses Werkes befaßt sich mit den Eigenschaften des Papiers und seiner Behandlung. An den Abschnitt über die Eigenschaften schließt sich ein besonderes Kapitel über die Anwendung der Statistik in der Papierindustrie. Die Behandlung des Papiers umfaßt besondere Kapitel über Pigmentüberzüge, Drucken, Herstellung mehrschichtiger Erzeugnisse durch Kaschieren, Zusätze von Harzen zur Papiermasse und Verwendung von Harzen als Überzüge. Schließlich wird das Werk noch durch ein besonderes Kapitel über die in der Papierindustrie verwendeten Harze abgeschlossen. Stichproben ergaben, daß über den Zusatz optischer Bleichmittel zur Papiermasse nichts zu finden ist und daß naßfeste Papiere beispielsweise auf Seite 1341 erwähnt werden, daß man sie aber im Sachverzeichnis als solche vergeblich sucht. Im allgemeinen handelt es sich aber um ein sehr reich dokumentiertes Werk.

CH. SCHWEIZER

Korrigenda

Chemistry of Carbon Compounds. Vol. I A. By E. H. RODD. XXIII + 777 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam 1951. Gebunden £ 7.- (siehe *Chimia* 6, 196, 1952).

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Die Struktur des freien Moleküls. Allgemeine physikalische Methoden zur Bestimmung der Struktur von Molekülen und ihre wichtigsten Ergebnisse. Von H. A. STUART. XXI + 609 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. Ganzleinen DM 69.-.

Aromatische Kohlenwasserstoffe. Polycyclische Systeme. Von E. CLAR. Zweite, verbesserte Auflage. XXII + 481 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. Ganzleinen DM 69.-.

Polarography. Von I. M. KOLTHOFF und J. J. LINGANE. Zweite, bereinigte Auflage in zwei Bänden. Vol. 1: Theoretical Principles – Instrumentation and Technique, XVII + 420 Seiten, Gebunden S 9.-. Vol. 2: Inorganic Polarography – Organic Polarography – Biological Applications – Amperometric Titrations, S. 421–990, gebunden S 11.-. Interscience Publishers, Inc., New York 1952.

Die Anwendung der grundlegenden betriebswirtschaftlichen Erkenntnisse im Rechnungswesen der chemischen Industrie. Von H. KÜNG. 119 Seiten. Verlag Wepf & Co., Basel 1952. Geheftet Fr. 14.50.

Chemical Engineering Techniques. Von B. E. LAUER und R. F. HECKMAN. V + 496 Seiten. Reinhold Publishing Corporation, New York 1952. Gebunden S 6.-.

Das Phasenkontrastverfahren in der Medizin. Von H.-G. HANSEN, A. ROMINGER und K. MICHEL. 92 Seiten und 120 Abbildungen. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1952. Gebunden DM 8.-.

Quantitative Analysis. Elementary Principles and Practice. Von H. DIEHL und G. F. SMITH. John Wiley & Sons, Inc., New York 1952. Gebunden S 5.-.

Größe, Maßzahl und Einheit. 1. Band. Von M. LANDOLT. Zweite, vermehrte Auflage. 127 Seiten. Rascher-Verlag, Zürich 1952. Kartoniert Fr. 8.30.

Lehrbuch für Drogisten. Teil 1: Allgemeine Chemie, von R. RISSMANN, 1950, 96 Seiten, broschiert DM 4.40. Teil 2: Anorganische Chemie, von R. RISSMANN und H. ZIEGLER, 1950, 157 Seiten, broschiert DM 4.80. Teil 3: Organische Chemie und Chemisches Praktikum, von A. RETTENMAIER, 3. Auflage, 1952, 296 Seiten, broschiert DM 6.90. Verlagsgesellschaft Rudolf Müller, Köln-Braunsfeld.

Likörfabrikation auf kaltem Wege. Von FEHR-NORRENBURG. 7. Auflage. 125 Seiten. Verlagsgesellschaft Rudolf Müller, Köln 1951. Halbleinen DM 6.90.

Farbwarenkunde. Von H. WULF. Dritte, erweiterte Auflage. 320 Seiten. Verlagsgesellschaft Rudolf Müller, Köln 1952. Halbleinen DM 14.80.

Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie. Von H. UMSTÄTTER. XII + 152 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1952. Geheftet DM 16.50.

Extraites Referate Relazioni

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

Allgemeine chemische Technik
Technique chimique générale

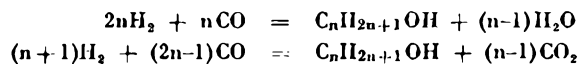
66.0... *Ionenausschluß*. W. C. BAUMAN und R. M. WHEATON, *Ind. Eng. Chem.* 44, Nr. 10, 13A–15A (1952). – Während die Säulenchromatographie zwar sehr gründlich aber langsam wirkt, können Ionen durch Ionenaustausch schneller entfernt werden. Dieser stellt sich aber sehr teuer, sobald die Ionenkonzentration hoch ist. Ein Maximum der Vorteile mit einem Minimum der Nachteile dieser beiden Verfahren wird durch «Ionenausschluß» erreicht. Hier werden abwechselnd die ionenhaltigen Lösungen durch Ionenaustauscher durchgeleitet, welche die Ionen festhalten, worauf man dann durch Durchleiten von Wasser die Ionen aus dem Harz auswascht. Dadurch wird dieses wieder für neue Ionen empfänglich. Man vermeidet also eine chemische Regeneration, wodurch besondere Installationen für die Regeneration dahinfallen; Adsorption und Regeneration finden in der gleichen Kolonne statt. Der einzige unvermeidliche Nachteil dieses Verfahrens ist die Verdünnung des behandelten Produktes. C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.1... *Borstähle*. *Ind. Eng. Chem.* 44, Nr. 10, 15A–17A (1952). – Da in letzter Zeit die Stahllegierungsmetalle, namentlich das Nickel, immer schwerer zu beschaffen sind, ist es von Bedeutung, daß durch geringen Borzusatz die benötigten Mengen ganz bedeutend herabgesetzt werden können. Die Fabrikation solcher Borstähle nimmt in letzter Zeit besonders in den USA ständig an Bedeutung zu. C. S.

Allgemeine organische Industrien
Industries organiques générales

661.72... *Synthese von Alkoholen durch Hydrieren von Kohlenoxyd*. R. B. ANDERSON u. a., *Ind. Eng. Chem.* 44, 2418–24 (1952). – Die Gewinnung der Alkohole aus Synthesegas erfolgt entweder nach der einen oder anderen der beiden folgenden Gleichungen oder gleichzeitig nach beiden zusammen:



Sie ist bedingt durch die Selektivität von Katalysatoren und die thermodynamischen Bedingungen. Die Verfahren lassen sich in zwei Klassen einteilen. Bei der einen, bei der die Alkohole das Hauptprodukt bilden, verwendet man als Katalysatoren schwer reduzierbare Oxyde (Kupferoxydhaltige Katalysatoren machen davon eine Ausnahme). Diese Klasse umfaßt die Methylalkoholsynthese, die Synthese höherer Alkohole und die Isosynthese. Die zweite Klasse umfaßt Variationen der Kohlenwasserstoffsynthese nach FISCHER-TROPSCH in Gegenwart eines Eisenkatalysators. Dabei bilden sich neben olefinischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen auch Oxydationsprodukte wie Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone. C. S.

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

615.3... *Enzymgemisch zur Behandlung von Wunden und lokalen Infektionen*. R. O. ROBLIN, *Chem. Eng. News* 30, 37 (1952). – Zur Behandlung von Wunden und lokalisierten In-

fektionen wurde ein Gemisch von Streptokinase und Streptodornase vorgeschlagen. Dabei besteht die Streptodornase aus einem Enzymgemisch, welches die Nucleoproteine hydrolysiert, während die Streptokinase den fibrinolytischen Faktor im Blutserum anregt. Es wird nur totes Gewebe angegriffen.

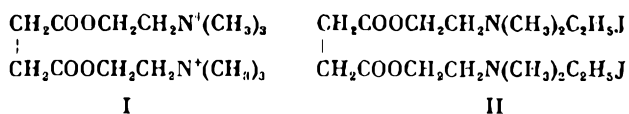
C. S.

615.36... Neues über blutgerinnungshemmende Mittel. R. O. ROBLIN, Chem. Eng. News 30, 37 (1952). – Neben der blutgerinnungshemmenden Wirkung scheint Heparin auch Möglichkeiten zur Bekämpfung des akuten rheumatischen Fiebers und der Arteriosklerose zu besitzen. Beobachtungen in Korea zeigten seine günstige Wirkung auch bei Frostbeulen. Ein synthetischer Polyschwefelsäureester des Polygalacturonsäuremethylester-methylglycosidnatriumsalzes soll etwa einen Drittel der koagulationshemmenden Wirkung des Heparins, aber auch eine geringere Toxizität besitzen. C. S.

615.75... *Thiosemicarbazone zur Tuberkulosebekämpfung.* R. O. ROBLIN, Chem. Eng. News 30, 37 (1952). - Experimentelle Studien haben die gute Wirksamkeit von β -Pyridinaldehyd-thiosemicarbazon gezeigt. Im allgemeinen haben in den USA die Thiosemicarbazone keine günstige Aufnahme gefunden. C. S.

615.75... *Antimalariamittel*. R. O. ROBLIN, Chem. Eng. News 30, 37 (1952). – Neuerdings hat sich eine Reihe von Diaminopyrimidinen als sehr wirksam gegen Malaria erwiesen, wovon das 2,4-Diamino-5-p-Chlorphenyl-6-äthylpyrimidin an erster Stelle steht. Für die Behandlung von Rückfallfieber soll sich 8-N-(4-Amino-1-methylbutyl)-amino-6-methoxychinolin eignen. Beim Chloroquine hat man durch Ersatz einer Äthylgruppe durch eine Hydroxyäthylgruppe eine Verminderung der Giftigkeit ohne Beeinflussung der Wirksamkeit erzielt.

615.78... *La succinylcholine et les agents curarisants à durée d'action brève.* D. BOVET et F. BOVET-NITTI, Schweiz. med. Wschr. 82, 1009-12 (1952). - La découverte des propriétés curarisantes de la succinylcholine (I) et la récente introduction des «curares à durée d'action brève», tel que le diiodoéthylate du succinylcholine ou «362 I.S.» (II) constituent une acquisition particulièrement importante. En raison de leur action



fugace, l'emploi de ces produits est surtout indiqué dans les interventions de courte durée ou en fin d'opération. D'autre part on a reconnu que leur utilisation en perfusion continue constituait une méthode de curarisation durable qui présentait l'avantage de pouvoir être dosée avec précision et interrompue à volonté.

C. S.

615.78... *Normalen Schlaf erzeugendes Schlafmittel.* R. O. ROBLIN, Chem. Eng. News 30, 37 (1952). – Ein Mittel, das normalen Schlaf erzeugen, keine Angewöhnung zeigen und keine schädlichen Nebenreaktionen besitzen soll, scheint das 3-Methyl-1-pentyn-3-ol zu sein. C. S.

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

632.... *Anorganische Schädlingsbekämpfungsmittel für Pflanzen*. Chem. Eng. News 30, 3079 (1952). – An erster Stelle stehen heute im Pflanzenbau immer noch die alten anorganischen Schädlingsbekämpfungsmittel. Im Jahre 1951 betrug die Erzeugung von Schwefel für diesen Zweck allein über ein Drittel der Gesamtproduktion an Schädlingsbekämpfungsmitteln. Die anorganischen Mittel behalten ihre Beliebtheit nicht nur, weil sie billiger, sondern weil sie bei gewissen Anwendungen ebenso

wirksam sein können. Dies trifft allerdings nicht für alle Arten von Insekten zu. In manchen Fällen kann auch die Pflanze selbst geschädigt werden: durch Anreicherung mit Arsenpräparaten wurden beispielsweise sogar vollständig unfruchtbare Böden erhalten. Solche Pflanzenschädigungen scheinen bei den organischen Schädlingsbekämpfungsmitteln nicht vorzukommen.

C. S.

632.... DDT bei der Bekämpfung von Pflanzenschädlingen. Chem. Eng. News 30, 3080 (1952). – Neben seinen vielen wertvollen Eigenschaften hat DDT den Nachteil, daß es gegen Blattläuse, Samenkapselkornwürmer, mexikanische Bohnenkäfer und andere Schädlinge nicht wirksam ist. In vereinzelten Fällen ist es auch nicht genügend rasch wirksam oder es kann einen gefährlichen Rückstand hinterlassen. C. S.

632.... *Hexachloreycyclohexan bei der Bekämpfung von Pflanzenschädlingen*. Chem. Eng. News 30, 3080 (1952). — Oberflächlich angewendet, erwies sich in überseischen Gebieten das Hexachloreycyclohexan als stärkste Waffe im Kampf gegen Heuschrecken. Das Rohprodukt hat sich auch bei der Bekämpfung von Baumwollschädlingen bewährt, während das neue geruchlose Erzeugnis bei Melonen, Spargeln und anderen Bodenerzeugnissen angewendet wurde. Hexachloreycyclohexan eignet sich auch zum Schutz von Saatgut vor und nach dem Aus säen.

C. S.

632.... *Systemische Insektenbekämpfungsmittel*. Chem. Eng. News 30, 3081 (1952). – Systemische Schädlingsbekämpfungsmittel, welche von den Pflanzen aufgenommen werden und die an diesen saugenden und fressenden Insekten töten, werden in den USA vorläufig bei Baumwollpflanzen, Zierpflanzen und anderen nicht für Ernährungszwecke dienenden Pflanzen angewendet. Kürzlich wurde festgestellt, daß ein Gemisch von Bis(dimethylamino)fluorosphinoyd und Bis(dimethylamino)phosphorsäureanhydrid («Hananc») sich speziell zur Bekämpfung von saugenden Insekten an Kakaobäumen eignet.

C. S.

632.... *Räuchermittel*. Chem.Eng.News 30, 3081 (1952). -- Zur Vertilgung von Insekten im Boden als auch zum Schutz von Getreide, Mehl, Tabak und anderen landwirtschaftlichen Produkten verwendet man Räuchermittel. Zu diesen gehören Schwefelkohlenstoff, Cyanwasserstoff, Methylbromid, Äthylen-dibromid, Chloropikrin und andere. C. S.

632.... *Milbenvertilgungsmittel*. Chem. Eng. News 30, 3081 (1952). – Da DDT und andere Insektizide auf Milben unwirksam sind, andererseits aber die natürlichen Feinde der Milben schädigen, hat man nach besonderen Milbenvertilgungsmitteln gesucht. Eines der wirksamsten ist das «Parathion», welches hauptsächlich in Apfel- und Birnengärten verwendet wird. Bemerkenswert sind auch 2-(p-Tert-butylphenoxy)isopropyl-2-chloräthylsulfat («Aramite»), Bis(p-chlorphenoxy)methan («Neotran») und Di(p-chlorphenyl)-methylcarbinol («Dimit»). Das ursprünglich ebenfalls als Milbenvertilgungsmittel eingeführte O-äthyl-O-p-Nitrophenylbenzothiofosfat («EPN 3000») wird heute in zunehmendem Maße auch gegen eine Reihe anderer Insekten angewendet. C. S.

632.... *Unkrautvertilgungsmittel*. Chem.Eng.News 30, 3082 (1952). – Während die alten, anorganischen Unkrautvertilgungsmittel ganz allgemein den Boden für einige Zeit für alle Pflanzen unfruchtbar machen, können mit den neuen organischen Mitteln selektive Wirkungen erzielt werden. So können breitblättrige Unkräuter in Kornfeldern und Wiesen durch 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure («2,4-D») zerstört werden, während die jungen Kornpflanzen oder Gräser nicht oder nur wenig geschädigt werden. Noch wirksamer, namentlich gegen zäheres Unkraut, ist die 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure. Von den neueren Analogen von 2,4-D sind namentlich 4-Chlorphenoxyessigsäure und 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure zu

nennen. Wir kennen aber auch Mittel, die in breitblättrigen Kulturen die gräserartigen Unkräuter vertilgen, wie Isopropyl-N-phenylcarbammat («IPC»), dessen 3-Chlorderivat und das Natriumtrichloracetat («Natrium TCA»). Ein neuartiges Unkrautvertilgungsmittel ist das Natrium-2,4-dichlorphenoxy-äthylsulfat («Crag Herbicide 1»), welches über das Blätterwerk der meisten Pflanzen gestreut werden kann, ohne daran Schaden anzurichten. Erst im Boden wird es unter dem Einfluß von Mikroorganismen in ein wirksames Unkrautvertilgungsmittel verwandelt, das nun in der obersten Bodenschicht Unkraut- und Graskieimlinge zerstört. Eine gewisse Bedeutung scheinen heute auch die Dinitroverbindungen zu erlangen. Hierher gehört das Alkanolaminsalz des Dinitro-o-sec-butylphenols («Dow Premerge»). Von den kürzlich entwickelten Unkrautvertilgungsmitteln, welche sowohl Gräser als auch Unkräuter zerstören und nur eine kahle Bodenfläche zurücklassen, sei der 3-(p-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff («CMU») erwähnt.

C. S.

632.... *Blattfallerzeugende Mittel*. Chem. Eng. News 30, 3083 (1952). – Als Mittel für die Erzeugung des Blattfalles vor der Ernte werden in der Baumwollkultur Calciumcyanamid, Gemische von Natriumchlorat und Natriumpentaborat, sowie andere verwendet. Dadurch wird die Baumwollernte von Hand beschleunigt und die mechanische Ernte überhaupt erst ermöglicht.

C. S.

632.... *Regulatoren des Pflanzenwachstums*. Chem. Eng. News 30, 3083 (1952). – Während gewisse Substanzen, wie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, nicht nur als Unkrautvertilgungsmittel, sondern je nach Konzentration auch als das Pflanzenwachstum anregende Substanzen verwendet werden können, sind andere Verbindungen, wie Malcinhydrazid, in erster Linie Wachstumanreger. Diese unter dem Namen Pflanzenhormone, Auxine und Wachstumssubstanzen bekannten Produkte können die Lebensvorgänge der Pflanzen weitgehend verändern. Besonders vielseitig sind in dieser Beziehung die Phenoxyverbindungen; diese können in gewissen Fällen die Färbung der Früchte erhöhen, das Abfallen der Blütenblätter verzögern, das Wasserhaltungsvermögen der Pflanzen erhöhen, das Reifen von Früchten beschleunigen und die Bildung von Früchten an Zierbäumen vollständig verhindern. In ausgesprochener Weise können diese Substanzen auch die Grundzusammensetzung der Pflanzen verändern. Wie alle diese Vorgänge zustande kommen, ist heute erst teilweise abgeklärt. Im allgemeinen ist aber bekannt, daß die Wachstumsregulatoren nicht nur die Atmung der Pflanzen beschleunigen können, sondern auch die Enzymtätigkeit anregen und die Speicherung einfacherer Kohlehydrate (Zucker anstatt Stärke) begünstigen.

Nach den bisherigen Versuchen scheint die Photosynthese nicht angeregt zu werden.

C. S.

632.... *Fungicide*. Chem. Eng. News 30, 3083 (1952). – Zur Bekämpfung von Schimmelpilzkrankheiten an Pflanzen werden heute neben den alten anorganischen Mitteln, wie Schwefel, Kalkwasser und Kupfersulfat, auch organische Mittel in geringeren Mengen verwendet. Eines der ersten dieser Mittel war das Ferridimethyldithiocarbamat. Besonders ausgezeichnet haben sich dann das Natrium- und das Zinksalz des Dimethyldithiocarbamats und das Äthylendisithiocarbamat. Die Forschung hat auch die Wirksamkeit einer ganzen Reihe von Stoffen aus den Klassen der Dichlornaphtholchinone, Pyrazole, Glyoxalidine und anderer festgestellt. Oftmals haben die organischen Fungicide nicht nur den Vorteil, wirksamer gegen die Schimmelpilzkrankheit zu sein, sondern auch die Pflanze selbst weniger zu schädigen.

C. S.

632.... *Rodenticide*. Chem. Eng. News 30, 3084 (1952). – Wirksame Ratten- und Mäusevertilgungsmittel sind der α -Naphthylthioharnstoff («ANTU»), das 3-(α -Acetyl)-4-hydrocumarin und das Natriumfluoracetat.

C. S.

664.8/9... *Hoch-Kurz-Sterilisierverfahren von flüssigen Lebensmitteln durch Dampf-injektion*. A. H. BROWN, Ind. Eng. Chem. 43, 2949–54 (1951). – Sterilisierung durch überhitzten Dampf ist nicht neu, zahlreiche Patente wurden namentlich für die Behandlung von Milch (vgl. MOHLER, Chimia 6, 212–7, 1952) genommen. In neuerer Zeit wurde aber daraus ganz allgemein ein Hoch-Kurz-Sterilisierverfahren entwickelt, das man auf alle flüssigen Lebensmittel, wie Säfte und Pasten, soll anwenden können. Durch Einblasen von Dampf von 2–4 atü wird die Temperatur nur ganz kurz, im Bruchteil einer Sekunde, auf 150°C gebracht. Man erhält so Lebensmittelprodukte von hoher Qualität, welche dem frischen Produkt vollkommen entsprechen. Außerdem benötigt die Einrichtung weniger Werkstoffe und Raum als die bisherigen Sterilisierverfahren. Neben dem Geschmack wird auch der Vitamingehalt weniger beeinflusst. Ausgetriebene Essenzen können wiedergewonnen und dem Produkt nachher wieder zugesetzt werden.

C. S.

664.8/9... *Beschleunigtes Schnellgefrierverfahren*. Bland Cold Processing Co., Ind. Eng. Chem. 44, Nr. 10, 11 A (1952). – Das Schnellgefrierverfahren wurde noch weiter beschleunigt, indem man an Stelle von Luft als Kälteübertragungsmittel eine Flüssigkeit, bestehend aus destilliertem Wasser, Glycerin und Äthylalkohol, verwendet. Man erzielt so gegenüber dem bisherigen Schnellgefrierverfahren bedeutend verbesserte Resultate.

C. S.

Economic Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Exporte chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz zeigten für die Monate Oktober und November folgendes Bild:

Warengruppe	Oktober 1952	November 1952
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	29362	28575
b) Chemikalien*	8498	9244
c) Farbstoffe	17539	19591
d) Technische Fette, Öle usw.	1578	1681
Total	56977	59091
Zum Vergleich 1951 . . .	67337	61404

* ohne Zollposition 1084-7

Im Sommer 1951 mußte wegen den weltweiten Auswirkungen der Korea-Krise die schweizerische Ausfuhr einer verschärften Überwachung unterstellt werden. Neben dem Maschinensektor war vor allem eine große Zahl chemischer Erzeugnisse zusätzlich zu den bereits überwachten Rohstoffen ausfuhrbewilligungspflichtig erklärt worden. Die zuständigen Stellen hatten damals das Versprechen abgegeben, daß die neuen Maßnahmen nur solange aufrecht erhalten würden, als dies unbedingt erforderlich sei. Nachdem sich nun im Laufe des Jahres 1952 die Versorgungslage auf verschiedenen Gebieten besserte und da auch einige andere Gründe, die zur erweiterten Exportüberwachung Anlaß gegeben hatten, wegfielen, konnte das Eidgenössische Volkswirtschaftsdepartement mit Wirkung ab 15. Dezember 1952 eine größere Anzahl Produkte aus dieser Kontrolle entlassen. Ab Mitte Dezember 1952 sind daher nun wieder 70–80 % des Chemieexportes von der Ausfuhrbewilligungspflicht befreit. Es darf hier mit Genugtuung festgestellt

werden, daß die Behörden aus der teilweise veränderten Situation sehr rasch die Konsequenzen gezogen haben. Das war auch deshalb möglich, weil in unserem Lande die Ausführüberwachung zu einem guten Teil privatwirtschaftlichen Organisationen übertragen ist, die bei einer erneuten Verschärfung der Lage in kurzer Zeit und ohne Schwierigkeiten die Kontrollfunktionen wieder übernehmen könnten.

Im letzten Bericht ist darauf hingewiesen worden, daß im Oktober mit Frankreich erneut Wirtschaftsverhandlungen aufgenommen werden mußten. Diese Besprechungen haben nun zu einem Abkommen geführt, in dem der gegenseitige Warenverkehr für die Zeit vom 1. Oktober 1952 bis 31. März 1953, d. h. also für ein Halbjahr, geregelt wird. Das stellt immerhin einen Fortschritt dar, nachdem sich Frankreich seit Beginn seiner Zahlungsbilanzkrise bis anhin jeweils nur für vierteljährliche Regelungen bereit erklärte. Auch in bezug auf verschiedene früher liberalisierte Produkte, die in den vergangenen Monaten oft schlechter weggekommen waren als die kontingentierten, wurden gewisse Erleichterungen erzielt. Trotz diesem Entgegenkommen französischerseits wird der schweizerische Export nach unserem westlichen Nachbarland durch dessen Importrestriktionen weiterhin in empfindlicher Weise behindert. Verschärfend wirkt die Tatsache, daß die französischen Einschränkungsmaßnahmen, gerade auch auf dem Chemiesektor, nach wie vor zu protektionistischen Zwecken mißbraucht werden. Einfuhrgesuche werden in Paris oft nur deshalb abgewiesen, weil das betreffende Produkt auch in Frankreich hergestellt wird. Diese Praxis berührt um so eigenartiger, als ja gerade in Frankreich immer neue Pläne zur Integration der europäischen Wirtschaft, und damit zur Liberalisierung des gegenseitigen Güteraus-tausches, entworfen werden.

Mit Holland wurden für die Periode 1. Oktober 1952 bis 1. Oktober 1953 neue Warenlisten vereinbart. Angesichts des hohen holländischen Aktivsaldo in der Europäischen Zahlungsunion war es möglich, die Vertragskontingente im Durchschnitt um rund 10 % auszuweiten. Von der OEEC ist Holland übrigens, wegen des ständigen Anstiegens des erwähnten Saldo, empfohlen worden, seine Liberalisierung nochmals auszudehnen. Es ist zu hoffen, daß die holländische Regierung dieser Empfehlung nachkommen wird und daß dann auch verschiedene, bisher noch kontingentierte chemische Erzeugnisse ohne administrative Behinderung in Holland eingeführt werden können.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß Schweden seine Freiliste kürzlich erweitert hat, so daß nun 90 % der schwedischen Einfuhr liberalisiert sind. Dies entspricht annähernd dem Umfang der schweizerischen Liberalisierung von 92 %.

Im schweizerisch-finnischen Abkommen vom 18. Oktober 1952 wurde für das neue Vertragsjahr ein schweizerisches Ausfuhrvolumen von wiederum 25 Millionen Franken vorgesehen. Trotz reger finnischer Nachfrage nach einzelnen schweizerischen, insbesondere auch chemischen Erzeugnissen, war eine nochmalige Ausweitung dieses Volumens nicht möglich, da wegen der sinkenden Preise der finnischen Walderzeugnisse – den typischen Exportgütern dieses nordischen Landes – zukünftig mit einer geringeren Clearingalimentierung gerechnet werden muß. Es verdient aber festgehalten zu werden, daß die genannten 25 Millionen Franken gegenüber den schweizerischen Ausfuhren des Jahres 1950 eine Verdoppelung bedeuten. Sie entsprechen annähernd den Ausfuhren des Jahres 1952.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Zwischenprodukte für die Herstellung von Chloramphenicol und verwandten Verbindungen

F. Hoffmann-La Roche Aktiengesellschaft, Basel:

HP 282380 (50). Dichloracetimidooäthyläther. Einwirkung von Halogenwasserstoff auf ein Gemisch von Dichloracetonitril und Äthylalkohol bei tiefer Temperatur und in Abwesenheit von Wasser.

HP 282384 (50). DL-threo-2-Methyl-5-(p-nitro-phenyl)-4-carbäthoxy-oxazolin. Man diaacetyliert DL-threo-β-Phenyl-serin-äthylester, nitriert, hydrolysiert zum Nitrophenylserin, ersetzt die Carboxygruppe wieder durch die Carbäthoxygruppe und setzt den Äthylester mit Acetimidooäther um.

HP 282731 (50). DL-threo-2-Methyl-4-oxymethyl-5-(p-nitro-phenyl)-oxazolin. Man acyliert DL-threo-2-Methyl-4-oxymethyl-5-phenyl-oxazolin, nitriert und verseift die Acyloxygruppe wieder.

HP 283755 (50). Aufspaltung von DL-threo-β-Phenyl-serin in die Antipoden. Man acetyliert die DL-Verbindung, läßt auf das Acetylierungsprodukt $\frac{1}{2}$ Mol Chininhydrochlorid in wässriger Lösung einwirken und trennt das schwerlösliche Chininsalz des (+)-threo-N-Acetyl-β-phenyl-serins von dem gelösten (-)-threo-N-Acetyl-β-phenyl-serin.

Parke, Davis & Company, Detroit:

HP 282086 (P 48). 1-(p-Nitro-phenyl)-1-oxo-2-acetyl-amino-3-oxypropan. Kondensation von 1-(p-Nitro-phenyl)-1-oxo-2-acetylaminooäthan mit Formaldehyd.

HP 282087 (P 48). Acetylierung von 1-(p-Nitro-phenyl)-1-oxo-2-acetylaminoo-3-oxypropan zur 3-Acetoxyverbindung.

HP 282088, 282089 und 283749 (P 48). Acylierung von 1-Phenyl-1,3-dioxy-2-amino-propanen.

HP 282385, 282733, 283750, 283757 und 283758 (P 48). 1-Phenyl-1,3-dioxy-2-amino- bzw. -2-acylamino-propan und im Benzolkern nitrierte (insbesondere in p-Stellung) Abkömmlinge. Durch vollständige oder partielle Hydrolyse entsprechender Acylderivate.

HP 282090 (P 48). Nitrierung von 1-Phenyl-1,3-dioxy-2-acylamino-propanen (insbesondere in p-Stellung).

HP 283756 (P 48). 1-Phenyl-1,3-dioxy-2-amino-propan. Kondensation von Benzaldehyd mit Nitroäthanol und Reduktion des gebildeten 1-Phenyl-1,3-dioxy-2-nitro-propan.

HP 283759 (P 48). Auftrennung von Racematen von 1-Nitrophenyl-1,3-dioxy-2-amino-propanen in die Antipoden. Fraktionierte Kristallisation der aus den DL-Verbindungen durch Behandlung mit optisch aktiven Säuren erhaltenen Salzgemische.

2. Steroide und Zwischenprodukte für die Synthese von Steroiden

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 281432 (48). Bromierung von Cholesterinestern in 7-Stellung mit elementarem Brom unter Einwirkung von Licht der Wellenlänge 300 bis 600 mμ.

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

HP 281751 (P 48). 1-Methyl-5,8-dimethoxy-tetralon-(2). Einwirkung eines Methylhalogenids auf eine Alkaliverbindung des 5,8-Dimethoxy-tetralon-(2).

HP 281752 (P 48). 1,4-Diketo-5-methyl-1,4,5,8,9,10-hexahydro-naphthalin. Kondensation von Piperiden mit p-Benzochinon.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 282377 (48). Δ⁵, 17-β-Oxy-pregnadien. Durch Reduktion und Hydrolyse aus dem Oxim, Hydrazon, Semicarbazon usw. des Δ⁵, 16-β-Acetoxy-pregnadien-20-ons.

3. Farbstoffzwischenprodukte

Badische Anilin- & Sodafabrik (I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»), Ludwigshafen a. Rh.:

HP 280837 (P 49). N-(β-Oxy-äthyl)-N-äthyl-p-phenylendiamin. Man nitrosiert N-(β-Oxy-äthyl)-N-äthyl-anilin in saurem Milieu, setzt aus dem Nitrosierungsprodukt mit Alkali das p-Nitroso-N-(β-oxy-äthyl)-N-äthyl-anilin frei und reduziert es katalytisch.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 281126 (50). Am Amidstickstoff durch den Rest eines Leuko-anthrachinonschwefelsäureesters substituierte Acylessigsäureamide. Durch Acylierung der entsprechenden Acetessigsäurearylide mit Säurechloriden und Abspaltung des Acetylrests durch Verseifung.

HP 281754 (50). 2-Oxy-naphtalin-3-carbonsäurearylid aus 2-Oxy-naphtalin-3-carbonsäure und 2,6-Dimethyl-1-amino-benzol.

HP 283421 (49). 1-(3'-Amino-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon. Kondensation von 3-Amino-phenyl-hydrazin mit Acetessigsäureamid.

4. Kunststoffzwischenprodukte

Svit, národní podnik, Gattvaldov:

IIP 281124 (P 48). Cyclohexanonoxim. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Cyclohexanon unter Belichtung.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:

HP 282732 (P 47). Gemischter Allyl-glycidyl-äther des 2,2-Bis-(4-oxy-phenyl)-propane. Einwirkung eines Allylhalogenids und eines Epihalogenhydrins auf die Dioxyverbindung.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

HP 283416 (P 48). Ester aus ungesättigten Alkoholen und 3,6-Endoxo-cyclohexan-1,2-dicarbonsäure und ihren Homologen.

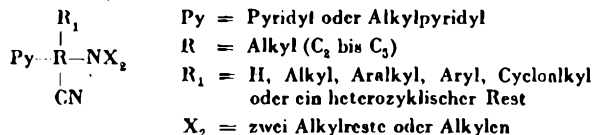
5. Stickstoffringverbindungen

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 281435 (50). 2-(3-Oxy-4'-carboxy-phenylamino)-4,6-dimethyl-pyrimidin. Kondensation von 3-Oxy-4-carboxy-phenylguanidin mit Acetylaceton.

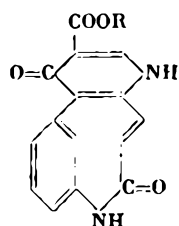
Schering Corporation, Bloomfield (USA):

HP 281755 (P 47). Verbindungen der Formel



Sandoz AG., Basel:

HP 281756 (49). Dihydro-nor-lysergsäure bzw. Dihydro-nor-lysergsäuren. Reduktion von Verbindungen der Formel



HP 282382 (50). Dihydro-lyserg- bzw. -isolysergsäuren. Durch Erhitzen von Dihydro-nor-lyserg- bzw. -isolysergsäuremethylester, wobei der Methylrest von der Estergruppe an den Stickstoff wandert.

American Cyanamid Company, New York:

HP 282381 (P 46). Mono-, Di- und Triguanylmelamin. Erhitzen von Dicyandiamid mit Chlorwasserstoff.

Haco Gesellschaft AG., Gümligen:

HP 282383 (50). 5-Methoxy-N-acetyl-benz(cd)indolin. Einwirkung von Formaldehyd und Halogenwasserstoff auf 1-Methoxy-5-acetyl-amino-naphtalin und Behandlung der gebildeten Halogenmethylverbindung mit einer starken Base.

Fisons Limited, Ipswich (Großbritannien):

HP 283753 (P 49). Benzimidazole und Benzoxazole. Zyklisierung von sich von Aldehyden und o-Penylendiaminen bzw. o-Amino-phenolen ableitenden SCHIFFSchen Basen mit Bleitetraacetat.

6. Furanerivate

Kemisk Vaerk Koge A/S, Kopenhagen:

HP 281750 (P 47). 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydro-furan. Einwirkung von Halogen und Essigsäure auf Furan in Gegenwart eines halogenwasserstoffbindenden Mittels.

Sandoz AG., Basel:

HP 283417 (49). 2,3,5-Trioxy-4-halogen-tetrahydrofurane und die entsprechenden 2,5-Dialkyl-äther oder Diester. Einwirkung von unterhalogeniger Säure oder ihren Alkylestern auf 2,5-Dioxy-, 2,5-Dialkoxy- bzw. 2,5-Diacyloxy-2,5-dihydro-furan.

Etablissements Lambin Frères, Prémery (Frankreich):

HP 283425 (P 48). (2-Methyl-furan-5-äthyl)-methyl-ketone, die im Äthylrest alkylsubstituiert sein können; Riechstoffe. Kondensation von allenfalls alkylsubstituiertem Vinyl-methyl-keton mit 2-Methyl-furan.

7. Schwefelhaltige Verbindungen

Sharples Chemicals, Inc., Philadelphia:

HP 280829 (P 46). Diäthyl-carbaminsäurechlorid. Behandlung eines Tetraäthyl-thiuramsulfids mit einem Chlorierungsmittel.

American Cyanamid Company, New York:

HP 280833 (48) und 282083 (P 47). Diäthylethorothiophosphat, (C₂H₅O)₂-P(=S)-Cl. Durch Behandlung von Diäthylthiophosphat oder von (C₂H₅O)₂-P(=S)-(S)_n-P(=S)-(OC₂H₅)₂ mit einem Chlorierungsmittel.

Farbenfabriken Boyer, Leverkusen:

HP 281125 (49). Thiosemicarbazid. Umsetzung von Alkali- bzw. Ammoniumdithiocarbaminat mit Hydrazin.

Dr. Olivier Gaudin, Neuilly-sur-Seine:

HP 281436 (P 46). Verbindung der Formel (p)-CH₃O-C₆H₄-C₂H₅S₂. Einwirkung von 5 Atomen Schwefel auf Anethol oder Estragol.

Chimie et Atomistique, Paris:

HP 282728 (P 48). Penyl-thiobrenztraubensäure. Kondensation von 2,4-Dioxo-thiazolidin mit Benzaldehyd und Behandlung des Kondensationsproduktes unterhalb 50° mit Natronlauge.

8. Verschiedenes

Ridbo Laboratories Inc., Paterson (USA):

HP 280827 (P 46). Diphenyl-t-dehydroabietinol. Umsetzung eines Dehydroabietinsäureesters mit Phenylmagnesiumhalogenid.

General Mills, Inc., Minneapolis:

HP 280830 (P 46). γ,γ-Dicarbäthoxy-caproaldehyd. Umsetzung von Äthylmalonsäure-diäthylester mit Acrolein.

HP 280831 (P 46). β-Acetylaminobenzyl-dicarbäthoxy-propionaldehyd. Umsetzung von Acetylaminomalonsäure-diäthylester mit einem Allylhalogenid, Ozonisierung des Kondensationsproduktes und Reduktion.

Firmenich & Co., successeurs de la Société Anonyme M. Nef & Cie., Genf:

HP 281122 (P 46). Zyklische 1,2-Ketole; Riechstoffe. Durch Zyklisierung aus Dialkylestern von Polymethylendicarbonsäuren.

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 281438 (50). p-Amino-benzoesäure-(β,β,β-trichlor-tert.-butyl)-ester. Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung.

Sandoz AG., Basel:

HP 283418 (50). 9-Rheinanthron. Durch Reduktion aus Rhein.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 283746 (48). Reduktive Aufspaltung von vizinalen Epoxyden zu Oxyverbindungen unter Verwendung von Metallhydriden als Reduktionsmittel.

N. V. Polak & Schwarz's Essencesfabriken, Hilversum:

HP 283747 (P 48). Lacton der 15-Oxy-pentadecensäure. Anlage von Halogenwasserstoff an CH₂=CH-(CH₂)₁₂-COOH und Zyklisation.

Amber Pharmaceuticals Limited, London:

HP 284071 (50). Isovaleriansäure. Durch Oxydation von Methylisobutylketon mit einem Hypohalogenit.

W. HEMMELER

Les silicones et leurs applications industrielles

Par P. H. MOREL, Ingénieur E. N.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris

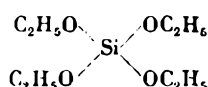
I. Généralités

a) Définitions

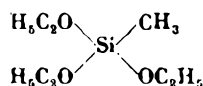
Les silicones constituent une branche de la famille des composés organosiliciques.

On appelle *organosiliciques* des composés contenant à la fois un ou des groupes organiques et du silicium, dans lesquels un atome de silicium est directement lié au moins à un atome de carbone.

Par exemple, l'orthosilicate d'éthyle

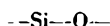


n'est pas à proprement parler un composé organosilicique. Par contre le produit ci-dessous :



c'est-à-dire le monométhyltriéthoxysilane, est un composé organosilicique.

Les silicones sont des composés organosiliciques, généralement à grosses molécules, dans lesquelles se trouve la liaison :

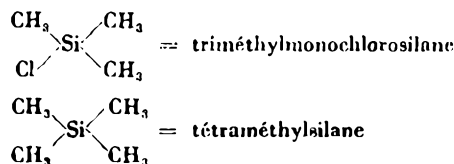
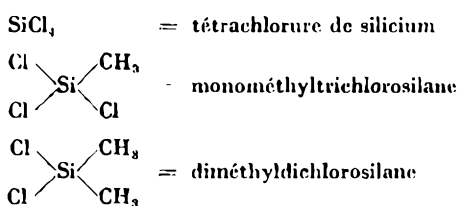


On sait que la chimie du silicium présente des analogies avec celle du carbone, par exemple ces deux éléments sont tétravalents. Le groupement --Si--O-- mentionné ci-dessus rappelle le groupement CO qui caractérise, en chimie organique, les cétones. C'est ce rapprochement, d'ailleurs discutable, qui a conduit à la désignation *silicone*.

Silicone Ketone

b) Chimie des silicones

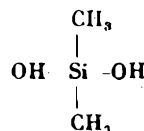
Un procédé de préparation passe par des intermédiaires appelés chlorsilanes. Si l'on part du tétrachlorure de silicium SiCl_4 et que l'on remplace les atomes de chlore par un radical organique, par exemple le radical méthyl CH_3 , on peut aboutir à la succession des dérivés ci-après :



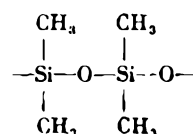
On reconnaît dans ces quatre derniers composés qui contiennent le groupement organiques CH_3 , une ou plusieurs liaisons directes Si--C . Nous avons donc affaire à des composés organosiliciques.

Ces méthylchlorosilanes sont des produits volatils, inflammables et corrosifs, parce que l'humidité de l'air suffit à les hydrolyser, en produisant de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on les hydrolyse systématiquement, ils donnent lieu à des produits intermédiaires appelés silanols, qui se condensent rapidement entre eux. Par exemple, à partir du diméthylchlorosilane l'hydrolyse conduirait au silanol suivant :

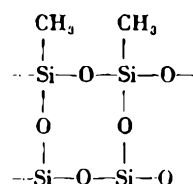


Mais plusieurs molécules ne tardent pas à se condenser avec séparation d'eau, pour conduire à l'enchaînement suivant :



On est en présence de silicones à molécules plus ou moins longues selon les méthodes d'hydrolyse et de condensation. Ces molécules à longue chaîne droite sont des fluides, des huiles.

On conçoit que si l'on hydrolyse le monométhyltrichlorosilane, on arrivera à un enchaînement en réseau du type suivant :



En hydrolysant des mélanges de chlorsilanes, mono, di et tri, on peut varier la nature de ce réseau.

Les silicones ainsi condensées en réseau sont des résines thermoplastiques ou thermodurcissables.

Ces quelques explications suffisent à faire comprendre que, en faisant varier les matières premières de départ, par exemple des chlorosilanes plus ou moins substitués, soit par des groupes alkyles ou d'autres groupes tels que les aryles, en agissant sur les conditions d'hydrolyse ou de condensation, on puisse obtenir toute une gamme de silicones très différentes. En pratique, on présente :

- des résines,
- des fluides ou huiles,
- des pâtes ressemblant à la vaseline,
- des graisses,
- des gommes,
- des élastomères (dits caoutchoucs silicones).

Avec les résines seules en solution, on obtient :

- des vernis simples ou d'imprégnation.

Avec les résines et des charges diverses, en général inorganiques :

- des ciments,
- des poudres à mouler,
- des agglomérés,
- des stratifiés.

II. Propriétés générales des silicones

En raison de ce qui précède, on peut s'attendre à des propriétés particulières de ces produits, et on les trouve effectivement :

a) Résistance à l'oxydation

La liaison Si—C apporte une résistance très grande à l'oxydation, ainsi d'ailleurs qu'à l'hydrolyse.

On constate en effet, que les huiles silicones par exemple, peuvent être chauffées pendant des temps très longs à des températures très supérieures aux huiles organiques en présence d'oxygène. Cette résistance à l'oxydation est renforcée d'ailleurs par la stabilité à haute température résultant de la liaison Si—O.

b) Inertie chimique

Après hydrolyse et condensation des produits intermédiaires (silanes, puis silanols), les polymères utilisés industriellement sont des corps stables. On constate effectivement leur stabilité chimique en présence des agents agressifs usuels. Il faut cependant bien préciser que cette inertie chimique n'est effective que dans une gamme de températures dans laquelle il n'y a pas destruction de la molécule du fait de la chaleur.

Il faut remarquer que cette gamme de températures varie avec la nature de la silicone mise en œuvre.

D'une façon générale, et pour la plupart des silicones usuelles, on peut admettre que cette inertie se maintient entre -50°C et $+200^{\circ}\text{C}$.

c) Compatibilité avec les matières organiques

Elle dépend essentiellement de l'état de condensation des polymères utilisés. En effet, on obtient ceux-ci, soit par simple action de la chaleur, soit par l'action de la chaleur et de certains catalyseurs, en partant de silanols.

En raison de la tétravalence du silicium, on peut avoir affaire à des produits présentant une, deux ou trois fonctions alcool. Ces fonctions sont instables et fugitives dans le cas des alcoyles. Ce n'est pas exact dans le cas des aryles.

Il est cependant possible de commercialiser des silicones présentant un certain pourcentage de radical OH. Ce sont donc des corps non évolués susceptibles d'entrer en réaction avec d'autres matières organiques elles-mêmes réactives. On constate que l'on peut disposer industriellement :

- ou bien de silicones compatibles, donc à faible poids moléculaire ;
- ou bien de silicones complètement condensées et saturées qui seront incompatibles avec toutes les matières organiques.

L'incompatibilité de ces derniers produits, essentielle en ce qui concerne l'industrie du caoutchouc, permettra d'obtenir des agents de démoulage ou des élastomères souples, comme nous le verrons plus loin.

d) Pouvoir hydrofugeant

Les deux liaisons directes caractéristiques des silicones Si—O et Si—C, permettent d'accrocher sur l'atome de silicium des radicaux organiques dotés eux-mêmes de propriétés spéciales connues par ailleurs. En choisissant des radicaux de nature paraffinique, on peut s'attendre à ce que dans certaines conditions, la molécule du polymère ainsi constitué présente une tension superficielle faible. Effectivement, on constate que la plupart des silicones industrialisées à l'heure actuelle ont une tension superficielle à la température ambiante comprise entre 18 et 24 dynes/cm.

Cette propriété est largement utilisée dans de nombreuses applications, telles que l'hydrofugation des matières inorganiques (verre, céramique, amiante, maçonnerie, etc.), celle des matières organiques (textiles, caoutchoucs naturels et synthétiques), ou bien produits d'entretien pour protéger les supports et les peintures.

e) Stabilité à la température

Suivant la nature des radicaux organiques accrochés à l'atome de silicium, on obtient des polymères pouvant résister soit à des températures très basses, soit à des températures très élevées, soit à des variations brutales de températures. Les radicaux organiques les plus courants actuellement, mais rien ne laisse présumer que d'autres ne seront pas employés dans l'avenir en vue de perfectionner ces produits, sont les radicaux méthyl, éthyl, phényl, et pour d'autres applications : vinyl et amyl. Bien d'autres radicaux ont été essayés, mais on ne leur a pas trouvé jusqu'ici d'intérêt spécial vis-à-vis des précédents.

Précisons bien que pour les produits commercialisés actuellement, et en dehors de certains fluides très particuliers, aucune silicone ne conserve son état physique en service courant à plus de $+325/350^{\circ}\text{C}$ et à moins de 80°C , lorsqu'elle est employée seule.

Avec certains polymères d'agglomération (résines), on peut cependant obtenir des pièces moulées ou des stratifiés pouvant résister en service à des températures beaucoup plus élevées, mais il faut bien se souvenir qu'au-delà de 300°C généralement, ces complexes évolueront chimiquement et ne présenteront plus toutes les caractéristiques des silicones exposées ci-dessus; par exemple, des peintures aluminium ne seront plus hydrofuges, les pièces moulées à base de fibre d'amiante et de résine silicone deviendront sensibles à l'humidité et à la vapeur d'eau, etc.

f) Résistance aux agents chimiques

Il résulte des propriétés énumérées ci-dessus, en particulier de la stabilité chimique des liaisons que nous avons examinées et de la saturation des polymères mis en œuvre, que d'une façon générale, la résistance aux agents chimiques est bonne sans être inusuelle, c'est-à-dire que certaines silicones convenablement polymérisées pourront résister aux agents chimiques dilués (acides et bases en solution) dans une gamme de températures assez étroite, pour fixer les idées, entre -30°C et +100°C.

Si on leur demande la même résistance à 150°C ou 200°C, il faut s'attendre à des résultats plus médiocres. On ne peut pas faire jouer, en effet, toutes les propriétés d'un corps dans les conditions les plus sévères d'emploi.

Nous désirons attirer l'attention sur ce fait essentiel, car l'utilisateur est souvent enclin à vouloir résoudre des problèmes mettant simultanément en œuvre toutes les propriétés. Raisonnablement, il faut en choisir une et ne pas trop exiger de ces produits nouveaux.

III. Principales applications industrialisées des silicones

Le classement arbitraire choisi ci-dessous fait intervenir toute la gamme des types de produits silicones actuellement fabriqués, sans rattacher ces applications à un type défini.

L'expérience acquise montre en effet que, souvent, pour une même application, plusieurs types de silicones conviennent.

Bien que ces produits soient encore trop nouveaux pour que l'importance relative de chacun de leurs types puisse être précisée exactement, il faut mentionner que, dès maintenant, les *élastomères silicones* correspondent en gros, à la moitié des fabrications, viennent suite les fluides ou huiles, puis les résines, puis les produits spéciaux.

Sous ces réserves, les applications les plus importantes sont les suivantes :

A. Les produits d'hydrofugation

1° Hydrofugation de la maçonnerie

À la différence des agents hydrofugeants organiques usuels, tels que les cires, les paraffines, les savons métalliques, etc., qui se dégradent rapidement sous l'effet des agents atmosphériques d'une part, par instabilité

chimique d'autre part, par manque d'adhérence sur leur support ensuite, les silicones, après polymérisation en film très mince, enrobent complètement les granules fines ou grossières, constituant des revêtements hydrofuges, et résistent à toutes les érosions usuelles pendant un temps qui peut, maintenant, être évalué à cinq ans.

Plusieurs types de silicones conviennent pour cette application suivant que l'on désire protéger une surface de construction ancienne, ou rendre hydrofugeant un revêtement neuf.

a) Dans le premier cas, on utilise des solutions de résine à très faible concentration (de 1 à 2%) dans des solvants choisis pour faciliter le départ du film d'eau adsorbé qui peut être déposé sur les granules au moment de l'application.

Des compositions plus récentes contiennent, outre les silicones, des produits d'addition dont le but est d'ajouter à l'hydrofugation apportée par la silicone, une dureté superficielle et une résistance aux agents détersifs supérieures. Cette mise au point se justifie par le désir de laisser aux utilisateurs la possibilité de laver les surfaces si celles-ci sont soumises, du fait de leur position géographique, à des salissures intenses (poussières de charbon, etc.). Il faut insister sur le fait que les silicones employées laissent respirer le matériau, point essentiel étant donné la grande quantité d'air incluse dans la maçonnerie, air qui, suivant la température ambiante, se dilate ou se rétracte.

Les produits d'addition, parmi lesquels figure un stéarate d'aluminium spécial (employé à la dose de 1,5 à 2,5%) ont en outre l'avantage de libérer de l'alumine ou des sels d'alumine (dont le rôle durcissant est bien connu des spécialistes).

L'attention doit être particulièrement attirée sur le fait que la pression hydrostatique instantanée que peut supporter une surface traitée est d'autant plus grande que le diamètre des pores est plus petit. Pour fixer les idées, une goutte d'eau tombant avec une incidence de 70° lors d'un violent orage (vent traversier de 100 km/heure) correspond à une pression hydrostatique instantanée de 25 cm d'eau. Pour que cette goutte ne pénètre pas dans le matériau, il faut que le diamètre des pores de celui-ci soit de l'ordre de 5/100 mm.

D'un autre côté, il ne faut pas enduire des surfaces qui n'auraient pas été nettoyées au préalable, sinon, le film de silicone serait déposé sur les granules de poussière que le premier vent pourrait enlever.

b) Aussi est-il souvent recommandé, après avoir nettoyé les surfaces, d'utiliser des peintures à base de ciment ou de silicates alcalins dont les propriétés sont bien connues; en ajoutant à l'eau de gâchage de ces peintures 2 à 4% d'une silicone spéciale (siliconate alcalin), les fins granules projetés vien-

ment réduire le diamètre des pores du matériau et sont eux-mêmes hydrofugés. Les résultats obtenus jusqu'ici sont remarquables.

2° Hydrofugation des textiles

On conçoit tout l'intérêt que présente l'hydrofugation des manteaux, imperméables, dans les pays à forte densité de pluie annuelle; on sait aussi que les intendances militaires exigent l'hydrofugation des vêtements de toile et des tentes des armées; il est intéressant également de pouvoir hydrofuger, tout en les laissant perméables aux gaz, les tissus fins généralement synthétiques utilisés en lingerie.

Les silicones spéciales utilisées pour cette application ont apporté un grand progrès sur les produits organiques usuels, pour les deux raisons suivantes :

- Leur composition chimique les rend réactives vis-à-vis des radicaux oxydrides des fibres de la cellulose, provoquant ainsi un accrochage très solide.
- Leur résistance aux agents détersifs utilisés pour les lavages et leur insolubilité après traitement dans les solvants utilisés pour les nettoyages à sec permettent d'obtenir la plus grande efficacité de l'hydrofugation.

Des mises au point récentes ont montré tout leur intérêt pour un prix de revient comparable à celui des produits usuels. Malheureusement, ces silicones spéciales ne peuvent être obtenues que par emploi des sous-produits de la fabrication des autres silicones, aussi sont-elles disponibles en quantités très faibles et les fabricants les réservent en général à des emplois bien particuliers. Il faut espérer cependant que leur fabrication sera étendue et que l'industrie du textile pourra en disposer dans un avenir prochain.

3° Hydrofugation des papiers

Les problèmes intéressant cette industrie sont assez particuliers. Il s'agit de papiers bon marché de grande vente, tels que les papiers d'emballages extérieurs ou les papiers utilisés pour la confection de nappes, etc. Les silicones mises au point sont de plusieurs types :

- ou bien elles sont solubles dans l'eau et elles peuvent être introduites dans les piles, mais lors de la fabrication du papier, une grosse partie part avec les eaux augmentant fortement le prix de revient ;
- ou bien elles sont employées après fabrication du papier et par imbibation et séchage de celui-ci, soit en solution aqueuse, soit en solution solvant. Dans ces cas, il en faut des quantités moindres pour un résultat excellent.

Les silicones utilisées peuvent être, soit des résines, soit des fluides, soit des siliconates alcalins. Ces derniers sont d'emploi plus facile et de prix de revient plus bas.

4° Hydrofugation de la verrerie

Ceci concerne surtout le matériel de laboratoire et le conditionnement des produits pharmaceutiques. De nom-

breux brevets ont été déposés sur cette application. Les trois types de silicones utilisés sont les suivants :

- a) Par double traitement, d'abord par des chlorosilanes et ensuite avec des solutions d'huile à 4% (tel est le cas des isolateurs en verre ou en céramique, porcelaine, etc., utilisés dans l'industrie électrique).
- b) Des fluides spéciaux qui s'hydrolysent après avoir été déposés en film mince sur les supports en utilisant le film d'eau adsorbé que l'on trouve généralement sur ceux-ci. Une cuisson ultérieure donne une hydrofugation durable.
- c) Emulsion aqueuse d'huile employée à très faible concentration d'huile (de 5/1000 à 5/100), puis cuisson énergétique.

C'est cette méthode qui est utilisée en particulier pour hydrofuger les nappes de fibres de verre utilisées comme calorifugeants, soit dans la construction des maisons, soit dans la fabrication des appareils industriels (calorifugeage des fours ou des réfrigérateurs).

5° Hydrofugation et protection du cuir

Il s'agit là d'une application très récente, qui a été diffusée par la littérature américaine et qui est largement employée dans ce pays.

Il a été remarqué que si l'on traite les cuirs avec une composition contenant 10% en poids de résine silicone, les cuirs, après avoir retenu en poids 0,3% de produits secs contenus dans ce mélange, deviennent hydrofuges et résistent très bien à la fois aux agents climatiques et aux agents biologiques.

B. Les produits d'entretien et les peintures organiques

L'emploi des silicones dans les produits d'entretien et les peintures organiques séchant à l'air, a apporté une amélioration sensationnelle de ces produits.

Le mécanisme et le processus d'action des silicones sont les suivants : on utilise des fluides incompatibles avec les autres composants organiques de ces produits. Il s'ensuit que, lors du séchage sur les surfaces enduites et au fur et à mesure que la concentration en solvants diminue, la silicone exsude vers la surface pour former un film très mince et continu dont les propriétés essentielles sont l'accroissement du brillant et de la profondeur de la couleur, le non-collage des poussières, boues et pollutions usuelles pouvant tomber ultérieurement sur ces surfaces, enfin la non-mouillabilité par l'eau de ces mêmes surfaces lorsqu'elles sont soumises aux lavages et à la pluie.

Les types de silicones à utiliser ont été nettement caractérisés par de multiples essais effectués dans les laboratoires, à la fois des fabricants de silicones et des grandes sociétés de produits d'entretien et peintures. L'expérience a montré que :

- a) Pour les produits d'entretien de carrosseries automobiles, il fallait des huiles méthyl d'une viscosité de 100 est à la température ambiante, à une concentration de 2% dans le produit prêt à l'emploi.
- b) Pour les meubles vernis en particulier, il fallait des fluides méthyl d'une viscosité de 500 est à la température ambiante et à une concentration comprise entre 1 et 2%.
- c) Pour les peintures séchant à l'air, soit à l'huile de lin cuite, soit à l'huile de bois de Chine, soit aux résines glycérophthaliques ou vinyliques, il fallait des fluides spéciaux en général méthyl, d'une viscosité de 120 est à la température ambiante.

C. Les agents de démoulage

C'est une des applications les plus importantes des silicones en raison des avantages qu'ils apportent. Les principaux emplois de ces produits sont les suivants :

a) Industrie du caoutchouc

Ils se sont imposés rapidement en raison des avantages offerts, dont les principaux sont les suivants :

- Parce qu'ils résistent à des températures de 200/250°C, ils ne laissent pas de trace charbonneuse et conservent dans un état de propreté remarquable les moules utilisés.
- Parce qu'ils sont incolores et inertes chimiquement, ils ne laissent aucune trace de coloration sur les mélanges clairs (flancs blancs des pneus, pièces moulées claires, etc.).
- Parce qu'ils sont inodores et pistolables en dispersion aqueuse, ils contribuent à la propreté des ateliers et au bien-être du personnel. Ils suppriment en particulier les fumées.
- Ils permettent la mise en œuvre immédiate des moules neufs, à condition que ces derniers, après dégraissage, aient été enduits d'une mince pellicule d'huile silicone.
- Parce que les dilutions utilisées sont très faibles et parce qu'ils s'opposent à l'encrassement des moules par des déchets carbonisés des mélanges caoutchoutiques, ils permettent de réduire la fréquence de nettoyage des moules et font baisser les prix de revient.
- Par suite de leur inertie et de leur résistance aux agents chimiques contenus dans les mélanges de gommes traités, leur pouvoir anti-adhérisant est beaucoup plus puissant que celui des agents organiques usuels de démoulage. Il en résulte une grande facilité de démoulage et la suppression des arrachements de pastilles sur les objets à profils complexes tels que les pneus.
- Toujours en raison des incompatibilités avec les mélanges caoutchoutiques crus ou vulcanisés, ils laissent une pellicule extra-mince sur la surface de ces pièces, qui accroît le brillant et l'aspect de celles-ci.

On ne tire cependant un parti complet de ces propriétés inusuelles qu'en respectant certaines règles d'emploi, et l'expérience a montré que de nombreux insuccès étaient dus à la non-observation des recommandations faites par les fabricants de silicone. C'est ainsi que :

- Il est indispensable de n'employer ces produits sur des moules usagés que si ceux-ci ont été préalablement et parfaitement nettoyés. En effet, tous les métaux des moules sont micro-poreux, et par suite de la pression et de la température, ces porosités se remplissent petit à petit de matières organiques plus ou moins volatiles se carbonisant à la longue. Comme les silicones utilisées sont incompatibles avec ces matières, le mince film déposé pour obtenir l'antiadhérence ne pourra pas mouiller convenablement le métal du moule et s'en ira avec le mélange traité. Il faudra recharger souvent et on pourra avoir des zones de collage.

- Il existe de nombreux procédés de nettoyage des moules employés dans l'industrie de caoutchouc. Ceux mettant en œuvre la chaleur sont toujours bons, à condition que celle-ci soit élevée (300/400°C). Certains autres utilisent des solutions alcalines chaudes. Si les moules ainsi découpés ne sont pas soigneusement rincés, d'abord à l'eau chaude, ensuite à l'eau froide et que les surfaces métalliques du moule présentent une réaction alcaline, les films minces d'huile silicone déposés sur ces surfaces se gélifieront, perdant ainsi tout pouvoir anti-adhérisant. On obtiendra alors des collages mettant en cause la silicone. Il faut retenir que les huiles silicones anti-adhérisantes sont très sensibles aux alcalis.

- Pour réduire le prix de revient de ces agents de démoulage silicones, certains utilisateurs pensent bien faire en diluant les produits livrés à des concentrations inférieures à celles suggérées par le fabricant de silicones. Ils s'étonnent de ne pas retrouver les avantages revendiqués. Par exemple, sur des moules en acier multi-cavités, en employant les émulsions d'huile silicone à une concentration de 0,5% en huile, on peut diminuer la fréquence des nettoyages du moule d'une fois par semaine à une fois tous les quatre mois. Si l'on fait le calcul du gain résultant d'une dilution plus poussée de l'émulsion, vis-à-vis du gain résultant de l'absence de nettoyage du moule chaque semaine pendant quatre mois, on constate que l'on est dans le rapport de 1 à 10.

- Ces agents de démoulage silicones sont exclusifs, c'est-à-dire qu'il ne faut à aucun moment de leur emploi, soit par inadvertance, soit systématiquement, les utiliser conjointement avec des agents de démoulage organiques qui atténueront leur efficacité.

b) Industrie des matières plastiques

Trois types de produits sont employés :

- Pour l'enduction des séparateurs utilisés pour la fabrication des stratifiés sous pression, ce sont des pâtes tenant à haute température et de grande viscosité. Il suffit d'en mettre un film très mince qui tient pendant de nombreuses heures sans avoir à recharger.
- Pour l'enduction des rouleaux des machines destinées à faire les tubes en papier ou en toile, enduits de résines organiques, ce sont des émulsions aqueuses ramenées à une concentration de 0,5 à 1% et pistolée sur les surfaces propres des cylindres à chaud.
- Pour le moulage par injection, on utilise des aérosols, par pulvérisation des solutions dans des solvants ne pouvant pas attaquer les matières plastiques injectées, à une concentration de 0,5%. Si ces aérosols sont employés en bombes, on utilise les fréons ou le chlorure de vinyle monomère ; s'ils sont employés dans des pulvérisateurs usuels, on utilise comme solvant soit le trichloréthylène, soit, mieux, le chlorure de méthylène.

c) Coulée ou injection des alliages à bas point de fusion (alliage de zinc ou alliage d'aluminium)

On utilise des émulsions aqueuses d'huile silicone contenant en outre une dispersion de graphite colloïdal lamellaire et de poudre micronisée de mica et d'amiant.

D. Les silicones tensio-actives

Il y a deux applications importantes de ces silicones, très particulières :

1° Silicones anti-mousses

Il y a trois types d'antimousses silicones employés généralement à des doses variant de 1 à 100 parties par million de parties du milieu à démousser ; dans les cas suivants :

- a) Milieux non aqueux (fabrication de produits organiques divers tels que matières plastiques, résines, ou goudron pour enduction des routes, composition antigel pour radiateurs, etc.), on emploie un antimousse insoluble non dispersable dans l'eau.
- b) Milieux aqueux (industrie du papier, des colles, industries alimentaires telles que fermentation du vin ou conditionnement du lait, industrie du sucre, fabrication des savons, fabrication des levures, huiles de coupe, huiles solubles, eaux de chaudières), on emploie un antimousse spécial facilement dispersable dans l'eau.
- c) Anti-moussage des huiles de graissage de tous les moteurs à explosion utilisant des carburants légers ; on sait en effet que ces huiles de graissage dissolvent les carburants lorsqu'elles sont à leur

contact et restituent ceux-ci dans le circuit de graissage en désamorçant les pompes. On utilise un antimousse très spécial qui est un fluide de composition chimique bien déterminée ; il doit présenter une homogénéité parfaite de la dimension et de la structure de ses molécules, et une viscosité très constante.

2° Agents de flottation

On sait que les peintures organiques pigmentées peuvent donner lieu au stockage et lors de leur emploi à des incidents tels que : séparation des pigments foncés dans les pigments clairs, décantation des pigments, phénomène de « peau d'orange » lors du pistolage ou traces de poils de pinceau.

Un fluide silicone de structure moléculaire spéciale présentant une viscosité très faible à la température ambiante (15 à 20 °C) utilisé à des doses de 1 à 10 parties par 10 000 parties de la peinture prête à l'emploi, supprime tous ces inconvénients. Dès sa commercialisation, ce produit a eu un emploi généralisé.

E. Les élastomères silicones

1° Généralités

Leur préparation est très délicate, et bien que l'on puisse espérer une diminution sensible de leurs prix, ils resteront des produits chers non destinés à concurrencer les élastomères naturels ou synthétiques.

En dehors des propriétés générales des silicones qui ont été rappelées ci-dessus, leur intérêt primordial est leur tenue à la température. Il faut préciser qu'il existe plusieurs types d'élastomères silicones, ceux résistant à très haute température (+ 250 °C) et ceux restant flexibles à très basse température (-85 °C).

L'expérience de ces dernières années nous a montré que :

- a) Les gommes fabriquées doivent être chargées avec des pigments tenant aux mêmes températures, des catalyseurs de polymérisation et des produits d'addition destinés à modifier certaines caractéristiques mécaniques telles que le taux de compression. Chaque application particulière requiert une composition des mélanges différente ; il est donc souhaitable que les industriels transformateurs puissent préparer eux-mêmes leurs mélanges.
- b) Les charges convenant aux gommes silicones ne sont pas les mêmes que celles utilisées pour les caoutchoucs naturels ou synthétiques ; seules les silices et les oxydes de fer conviennent. Les silices très fines (0,1 à 0,5 microns) obtenues par voie chimique accroissent les caractéristiques mécaniques et apportent la sensibilité à l'eau et à la vapeur d'eau. Les silices diatomées (5 à 20 microns), si elles sont calcinées, améliorent l'allongement et la résistance au déchirement ; si elles ne sont pas calcinées, ces deux caractéristiques sont diminuées, mais on obtient une très bonne résistance à l'eau et à la vapeur d'eau.

c) Les gommages silicones chargées dans des proportions variables avec les agents indiqués ci-dessus peuvent se mettre en œuvre avec les équipements usuels avec toutefois les restrictions suivantes :

- Il faut toujours les cuire sous pression, même dans le cas de l'extrusion. On peut donc utiliser les installations de boudinage pour caoutchouc, mais pas les boudineuses pour matières plastiques.
- Après ce début de polymérisation sous pression et à température relativement faible (150°C) pendant des temps courts (10 à 30 minutes), il faut obligatoirement recuire sans pression en étuve 24 heures à 250°C en mettant environ 5 heures pour, partant de l'ambiance, atteindre 250°C.

d) Les meilleurs catalyseurs de polymérisation sont les peroxydes organiques, et le plus employé est le peroxyde de benzoyle. Comme il présente des dangers de manipulation, on l'introduit lors du mélange sous forme de pâte contenant parties égales de peroxyde pur et d'huile silicone. Une telle pâte peut s'employer sans danger. Les autres peroxydes sont beaucoup moins réactifs.

e) Les gommages silicones présentent par elles-mêmes des taux de compression élevés (50 à 80%). Pour beaucoup d'applications, il faut diminuer ce taux à des valeurs comprises entre 15 et 30%. On peut utiliser des perphtalates, des peradipates ou des peracétates, mais le meilleur produit est l'oxyde mercurieux. Il est utilisé généralement en quantités égales à celles du catalyseur, c'est-à-dire 2,5 parties en poids pour 100 parties de gomme et 100 parties de charge.

Comme les industriels ne disposent pas toujours d'un appareillage spécial pour la mise en œuvre de ces élastomères, les fabricants de silicones préparent eux-mêmes des mélanges prêts à l'emploi qui conviennent pour les applications les plus générales; mais il faut bien insister sur le fait qu'il serait de beaucoup préférable qu'ils livrent seulement les gommages, les catalyseurs et les produits d'addition, en laissant le soin à ces industriels transformateurs de préparer les quantités désirées de mélanges spéciaux, sur leurs suggestions et pour chaque application déterminée.

2° Propriétés générales de ces élastomères

Les indications qui suivent ne concernent que des pièces moulées ou extrudées qui ont été recuites 24 heures à 250°C.

- a) *Dureté*: en employant l'échelle Shore A, on sait faire varier la dureté de 10 à 95.
- b) *Résistance à la traction*: elle est très faible vis-à-vis de celle des élastomères usuels et elle est comprise entre 50 et 75 kg/cm².
- c) *Allongement à la traction*: suivant la quantité et la nature des charges, on peut la faire varier de 50 à 400%.

d) *Taux de compression*: on sait faire varier le taux de compression entre 15 et 90%.

e) *Résistance au déchirement*: elle est très faible et ne dépasse guère quelques kg par cm².

Il faut bien se garder, lorsque l'on cherche des élastomères tenant à des températures soit très inférieures, soit beaucoup plus élevées que celles supportées par les élastomères naturels, d'essayer de reproduire les propriétés mécaniques de ces derniers. Une pièce moulée en élastomère silicone, de dureté 50, d'allongement 300% et de taux de compression 60% peut très bien donner satisfaction là où il fallait une pièce moulée en perbunan de dureté 90, d'allongement 50% et de résistance à la traction 250 kg/cm².

3° Les emplois des élastomères silicones

a) Élastomères silicones pour très basses températures

- Joints d'ouverture d'avions: on prépare des mélanges de dureté Shore A 10, qui sont soit découpés en bandes dans des plaques moulées, soit extrudés en bandes en continu.

Ces bandes servent de joints d'étanchéité pour toutes les ouvertures des avions militaires ou civils; elles sont collées ou encastrées sur les plaques d'aluminium constituant ces ouvertures.

- Amortisseurs de vibration d'avion: on sait que tous les appareils délicats (mesures ou radio) sont suspendus dans les cellules sur des joints élastiques destinés à absorber les vibrations.

Les élastomères silicones ont la propriété d'absorber 80% des vibrations entre -40 et 0°C, là où les élastomères usuels n'en absorbent que 20%.

- Joints d'étanchéité des machines frigorifiques pour très basse température: cette application se conçoit d'elle-même.

b) Caoutchoucs pour hautes températures

AVIATION

- Joints des turbo-réacteurs. Sur des turbo-réacteurs étrangers, il y a vingt joints différents devant résister à 250°C.
- Amortisseurs de vibration des moteurs à explosion. Cette application très particulière a donné d'excellents résultats. On extrude un mélange cru supporté par un ruban de verre enduit d'élastomère, et on fixe deux bandes sur les ailettes de refroidissement par air des moteurs d'aviation. En fonctionnement, il y a polymérisation et collage de ces pièces sur les ailettes et suppression des vibrations en vol. L'emploi des élastomères silicones se justifie par le fait que, lors des essais à plein rendement des moteurs au sol avant chaque envol, la température de ces ailettes atteint 250°C.

- Câbles d'allumage des moteurs à explosion et câbles des thermo-couples des turbo-réacteurs. Les systèmes blindés d'allumage sont gainés en caoutchouc silicone, en raison d'une part de leur résistance à l'ozone et d'autre part de leur résistance à la chaleur. Le système comporte des câbles et des pièces moulées pour embouts terminaux. Au contact des bougies chaudes, il n'y a pas destruction des élastomères, et le système d'allumage est complètement à l'abri de l'eau et de l'humidité.
- Tuyaux souples à base de tissu de verre pour canalisations véhiculant des fluides chauds (circuits de réchauffage des moteurs ou de climatisation des cellules véhiculant de l'air à 225 °C).

AUTOMOBILES

Il s'agit surtout d'engins militaires amphibies destinés à servir dans des contrées très froides ou très chaudes. Tout le câblage électrique et l'installation blindée d'allumage sont en caoutchouc silicone. En outre, tous les cardans de renvoi des mouvements sont enfermés dans des soufflets d'élastomère silicone moulé et remplis de graisse. Il en est de même des cardans de freins.

L'emploi des caoutchoucs silicones se justifiait pour permettre l'étanchéité absolue à l'eau avec des pièces d'étanchéité au contact direct des carcasses des moteurs et des bougies.

ÉLECTRICITÉ

C'est un débouché très important qui résulte d'une technique nouvelle. Deux types d'élastomères silicones sont utilisés pour enduction des tissus de verre en pièce donnant lieu ensuite à découpage des rubans, par utilisation :

- soit de pâte caoutchoutique silicone diluée par solvants et enduite sur les tissus avec les machines usuelles à râcles, avec cuisson de :

10 minutes à 100 °C,
10 minutes à 200 °C,
20 minutes à 250 °C,

- soit par des élastomères silicones qui sont déposés sur le tissu de verre par calandrage avec cuisson en continu de 5 à 10 minutes à 75/95 °C, découpés ensuite en rubans.

Dans les deux cas, ces rubans de verre enduits de caoutchoucs silicones sont utilisés pour l'isolement des conducteurs électriques, soit sous forme de câbles, soit sous forme de bobines.

Lorsque la machine est terminée, on cuit à 250 °C et il y a collage des isolants silicones entre eux, sans qu'il soit nécessaire ultérieurement d'imprégner les machines avec les résines suivant la technique connue. Ces machines peuvent travailler en continu à 200 °C.

INDUSTRIES DIVERSES

- Joints des portes d'étuves et des fours.
- Joints des fours de cuisinières électriques ou à gaz.
- Joints des appareils de cuisson autoclaves ou des pots à conserve familiaux.
- Joints pour robinets, vannes ou étanchéité de tous les circuits d'eau chaude ou de fluides chauds.
- Joints des circuits de refroidissement des moteurs diesel (très large débouché).
- Joints pour tous les appareillages et industries chimiques ou pétrolières travaillant à haute température.
- Diaphragmes des pompes de transfert des fluides chauds.

c) Usages particuliers

USAGES THÉRAPEUTIQUES

- Bouchons pour flacons à médicaments ou flacons de conservation de plasma sanguin et de sérums, pouvant permettre une stérilisation à 180/200 °C et la non pollution du contenu des flacons par les agents vulcanisants ou autres des caoutchoucs ordinaires.
- Tuyaux et tubes pour transfusions sanguines ou opérations chirurgicales, pouvant être stérilisés à haute température.
- Diaphragmes avec parois souples devant être en contact avec la peau (ultra-sons, haute-fréquence, etc.).

Nota: Il est intéressant de noter que des drains, sondes et tuyaux souples en élastomères silicones peuvent être introduits dans le corps humain pendant des temps très longs, sans que les tissus en contact réagissent. Nous connaissons le cas de plusieurs opérés, qui ont depuis plus de quatre ans de tels tubes flexibles sans en ressentir aucune gêne. Ceci tient à l'inertie chimique des élastomères silicones et à leur non-mouillabilité.

USAGES ÉLECTRIQUES

- Fabrication de câbles pouvant résister à haute température ou à très basse température, mais surtout ne présentant pas les variations de résistance d'isolement en fonction de la température, comme c'est le cas généralement pour les élastomères usuels ou les matières plastiques.

Un autre avantage de ces câbles est qu'en cas d'incendie, les élastomères silicones détruits par le feu, laissent un gainage de silice qui reste isolant même pendant la combustion, surtout si l'on a pris soin d'introduire dans ces mélanges les charges spéciales retardant leur combustion.

- Joints d'étanchéité pour toutes pièces détachées électriques ou radio-électriques :
 - interrupteurs et contacteurs d'aviation,
 - condensateurs étanches ou transformateurs étanches,
 - toutes pièce isolantes élastiques nécessaires dans les appareils chauffants (fours, cuisinières, etc.).

Il faut mentionner que l'on sait faire adhérer ces silicones sur différents supports au moyen d'adhésifs spéciaux, permettant également de coller entre eux, soit les métaux, soit le verre, soit les céramiques, et d'une façon générale, tous les matériaux inorganiques. Dans ce cas, il faut faire intervenir la pression et la chaleur.

F. Les isolants électriques à base de silicone

On sait que les isolants électriques rentrent dans une classification générale correspondant à leur température normale de service, internationalisée :

- La classe A correspond à des isolants organiques enduits ou imprégnés de résines organiques (température de service 80°C).
- La classe B correspond à des isolants inorganiques enduits ou imprégnés de résines organiques (température de service 120°C).
- La classe C correspond à des isolants inorganiques enduits ou imprégnés de résines mixtes silicones - organiques (température de service 150°C).
- La classe H correspond à des isolants inorganiques enduits ou imprégnés de silicones qui peuvent être, soit des résines, soit des pâtes caoutchoutiques, soit des élastomères (températures de service : 200°C avec pointes possibles à 250°C).

1° Types de silicones utilisées dans cette industrie

- a) Les isolants possibles sont :
 - les fibres de verre sous forme de tissus, de rubans, de cordons ou tresses ;
 - les fibres d'amiante sous forme de papiers, de rubans, de tissus, de cordons ou tresses ;
 - les micas sous forme de splittings ou de papiers.
- b) Les silicones d'enduction de ces isolants sont :
 - soit des résines en solution ;
 - soit des pâtes mises en solution et enduites à la râpe ;
 - soit des élastomères ou leurs mélanges calandrés sur les supports.
- c) Les silicones d'imprégnation sont :
 - soit des résines glycérophthaliques - silicones pour la classe C ;
 - soit des résines silicones pures pour la classe H.

2° Technique d'utilisation

Il y a maintenant deux techniques commercialisées :

- a) On utilise les techniques traditionnelles de confection des machines électriques et l'on est conduit à imprégner ces machines après fabrication. Dans ce cas, les isolants définis ci-dessus peuvent être de tous les types.
- b) Ou bien, on utilise une technique nouvelle dite «isolement à sec» qui supprime les imprégnations et qui fait un large emploi des tissus de verre ou papiers d'amiante spéciaux enduits d'élastomères silicones.

Dans tous les cas, et c'est une nécessité absolue, les machines sont chauffées en étuve avant mise en service, à 250°C pendant une heure avec montée très lente en température.

Une exception cependant pour les machines classe C, car les résines mixtes silicones-glycérophthaliques sont bien polymérisées avec une cuisson d'une heure seulement à 200°C.

3° Type des isolants fabriqués industriellement

Ils sont multiples et ceux qu'on trouve généralement sont les suivants :

- a) rubans de verre ou d'amiante enduits de résines ou de pâtes silicones ;
- b) fils de bobinage émaillés ou guipés de fibres de verre enduits de résines silicones ;
- c) stratifiés durs ou souples à base de tissus de verre ou de papiers de mica, ou de splittings de mica.
- d) tissus de verre, tissus d'amiante ou de fibres de verre, papiers d'amiante ou papiers de mica, enduits de pâte silicone ;
- e) poudres à mouler résistant à hautes températures ;
- f) souplesseaux en fibres de verre ou d'amiante enduits de résines ou de pâtes caoutchoutiques silicones ;
- g) câbles soit boudinés avec des élastomères silicones, soit isolés par des complexes verre - amiante - résines conférant à ces derniers l'incombustibilité ;
- h) résines silicones pures d'imprégnation ;
- i) résines mixtes silicones - glycérophthaliques.

4° Principales applications

- a) Technique usuelle avec imprégnation
 - toutes les machines électriques utilisées en aviation et situées dans des endroits non climatisés (démarrage à -50°C, et par suite de la puissance mise en jeu, température de 250°C atteinte en quelques secondes) ;
 - alternateurs, génératrices, refroidis par air, jusqu'à 2000 kVA, utilisés dans la marine ;
 - tous les moteurs de traction des locomotives électriques, de toutes les locomotives Diesel électriques ;
 - tous les moteurs industriels travaillant dans des ambiances chaudes (fonderie, laminage) ou étant soumis à des à-coups de puissance très violents (machines-outils spéciales, etc.) ;
 - tous les moteurs usuels rebovinés.
- b) Technique de l'isolement à sec
 - tous les transformateurs de soudure ;
 - tous les transformateurs de distribution jusqu'à 2000 kVA ;
 - tous les transformateurs de petite puissance utilisés en aviation.

- c) Machines classe C (résines mixtes silicones – glycérophthaliques) : tous les appareillages d'automatisme et de télécommande des :
- installations à bord des navires de guerre,
 - installations à bord des avions,
 - installations à bord des bateaux de commerce,
 - centrales électriques,
 - stations de *dispatching*, etc.

G. Les émaux silicones

En raison des différences importantes des coefficients de dilatation linéaire à la chaleur des supports métalliques (comprise entre 10 et 20×10^{-6}) et des résines silicones (150 à 250×10^{-6}), on a constaté que les émaux préparés à base de silicones pures :

- a) n'avaient aucune adhérence sur les supports ;
- b) n'avaient aucun pouvoir anti-rouille ;
- c) nécessitaient un parfait dégraissage des tôles et une préparation de leur état de surface par action, soit de l'acide phosphorique, soit de l'acide chromique (les procédés usuels de bondérization et de parkérization conviennent bien).

Ceci tient au fait que, par suite de ces différences de dilatation, les émaux silicones portés à haute température, se décollent des supports et deviennent microporeux. Il faut ajouter que parmi les produits commercialisés à l'heure actuelle, aucun émail silicone, blanc ou coloré, ne peut résister à une température de service supérieure à 300°C avec des pointes de courte durée à 350°C . Il est possible d'envisager dans l'avenir des émaux tenant à 450°C , mais les résines nécessaires sont actuellement à un prix tellement élevé qu'il n'est pas possible de les commercialiser.

On prépare cependant des émaux silicones pour haute température, malgré les inconvénients signalés ci-dessus. On a trouvé en effet que :

- certaines résines silicones étaient compatibles avec des résines organiques (en particulier les glycérophthaliques) ;
- un mélange de résines silicones et de résines organiques pigmentées avec de la poudre d'aluminium et utilisées comme sous-couche d'un émail silicone pure apporte :
 - l'adhérence au support,
 - l'imperméabilité du film (donne la résistance à la corrosion de la tôle),
 - la souplesse à chaud,

sous réserve que la sous-couche soit cuite à une température supérieure à celle de l'émail. Cette solution est retenue lorsque ces émaux sont employés sur des tôles travaillant à des températures comprises entre 250 et 300°C .

Lorsque les supports ne sont jamais portés à des températures supérieures à $225/250^{\circ}\text{C}$, on utilise des émaux blancs ou colorés à base de résines mixtes glycérophthaliques silicones.

Enfin, pour les peintures aluminium pour haute température, il faut utiliser des résines mixtes de même nature.

Certains problèmes spéciaux tels que le revêtement des cuves intérieures d'armoires frigorifiques ou de machines à laver, nécessitent une protection très efficace contre la corrosion des tôles supports ; dans ce cas, il est recommandé de passer d'abord une sous-couche organique dont les propriétés anti-rouille ont été sanctionnées par l'expérience. On sait que les fabricants de peintures préparent de nombreux produits répondant à cette exigence.

H. Les fluides

En dehors des emplois comme agents de démoulage, on peut mentionner les principales applications suivantes de ces fluides :

1° Aviation

- recouvrement des surfaces pouvant givrer à haute altitude, afin de faciliter le départ des glaçons formés ;
- fluides de refroidissement des moteurs en raison de leur stabilité aux variations de température (ces fluides passent de $+150^{\circ}\text{C}$ au contact des cylindres à -20°C dans les radiateurs) ;
- fluides diélectriques pour toutes les pièces détachées électriques et radioélectriques de l'équipement des avions (condensateurs, transformateurs, etc.) ;
- fluides peu visqueux comme liquides sustentateurs des compas.

2° Industrie mécanique ou électrique

- enduction des bacs d'accumulateurs pour éviter les pertes ou dépôts d'électrolytes (on enduit également les isolateurs de pieds et les bornes) ;
- les fluides de haute viscosité pour les amortisseurs de vibration de torsion (ces appareils sont placés sur les arbres moteurs) ;
- fluides de toutes viscosités pour les appareils de régulation des temps (disjoncteurs électriques et amortisseurs de choc, déclencheurs photographiques) ;
- huiles de graissage de tous les appareils photographiques et cinématographiques devant travailler à des températures très basses ;
- fluides de transfert de chaleur pour détermination des points de fusion ;
- fluides de stérilisation pour instruments chirurgicaux et dentaires ;
- fluides spéciaux pour bains à hautes températures ;
- fluides spéciaux pour pompes à vide.

3° Industries diverses

- fluides d'addition dans les lotions capillaires pour accroître le brillant du cheveu et la résistance de ces derniers aux différents lavages ;

- fluides d'addition aux différents carburants pour en modifier le point d'ébullition ou le point éclair, aux essences à haut indice d'octane, comme agents anti-détonants ;
- fluides d'addition pour stabilisation des parfums ;
- fluides spéciaux utilisés comme insecticides ;
- fluides mis en émulsions aqueuses pour le traitement des films cinématographiques amateurs ou professionnels afin de soustraire ceux-ci au vieillissement apporté par le choc thermique des lampes de projection, et aux absorptions d'eau au stockage.

I. Les graisses

Étant donné la résistance à la température des huiles silicones, on prépare déjà depuis un certain temps, des graisses, soit pour très basse, soit pour très haute température, en ajoutant à ces huiles des dopes d'onctuosité, constitués généralement par des savons métalliques ou des produits spéciaux tels que les phthalocyanines de cuivre ou de zinc. Ces savons, qui peuvent être du type stéarate, octoate ou laurate, sont généralement de lithium ; comme les phthalocyanines, ils résistent à haute température.

J. Produits spéciaux

a) Gommages spéciaux

Elles ont été inventées et mises au point par la G. E. et elles sont plus connues sous le nom de «*Bouncing Putty*». Leurs emplois font l'objet de nombreuses mises au point à l'heure actuelle, car elles possèdent la propriété d'être des fluides de haute viscosité non newtoniens et de relever des lois de la rhéologie. Les principaux emplois sont les suivants :

- amortisseurs de choc (automobiles, aviation) ;
- amortisseurs de vibration de torsion ;
- amortisseurs spéciaux pour sièges de soupapes ou de vannes automatiques à fermeture rapide ;
- amortisseurs d'oscillation pour les machines outils, les compresseurs et les presses d'emboutissage ou de découpage des tôles ;
- balles de golf . . .

Toutes ces applications reposent sur les propriétés essentielles suivantes :

- lorsqu'elles sont soumises à une faible pression, ces gommages fluent ;
- lorsqu'elles sont soumises à une forte pression, elles se transforment en un solide indéformable ;
- elles se ressoudent à elles-mêmes en un temps très court ;
- elles présentent une viscosité à peu près constante en fonction de la température.

b) Pâtes

Ce sont des produits de haute viscosité provenant de la transformation des huiles dont les principaux emplois sont :

- diélectriques de remplissage (aviation, automobiles, électricité, radio) ;
- agents de démoulage spéciaux pour haute température (alliages légers, fonderie . . .) ;
- enduction de supports souples tels que papiers pour emballages et conditionnement à chaud des sous-produits résultant des distillations (goudrons, brais).

c) Pâtes caoutchoutiques spéciales

Elles sont principalement utilisées après polymérisation :

- comme agents d'amortissement de vibration ;
- comme compounds de remplissage de matériel électrique ou radio-électrique fabriqué suivant la méthode dite d'isolement à sec.

Seules les principales utilisations ont été rapidement résumées ci-dessus. Elles correspondent aux débouchés actuels les plus importants, mais il existe bien d'autres applications mettant en jeu les propriétés inusuelles de ces produits, tels par exemple :

- l'enduction par des résines silicones spéciales de tous les moules utilisés en boulangerie et même en biscuiterie ;
- le traitement des tissus de verre ou d'amiante par d'autres résines pour constituer des écrans électrostatiques dans les circuits de ventilation pour arrêter les poussières ;
- l'enduction par des huiles silicones très diluées ou par des pâtes, de tout le petit appareillage électrique moulé en matière plastique organique sur lequel on désire éviter les condensations, origines des pertes ;
- enduction des tubes de verre extérieurs des lampes fluorescentes pour éviter les ratés d'allumage, etc.

IV. Conclusions

Il faut se souvenir que, d'une part, toutes les silicones commercialisées sont améliorées au fur et à mesure que les recherches s'avancent.

D'autre part, de nouvelles silicones sont en essai pour résoudre d'autres problèmes, dont il est prématuré de faire état ici.

Étant donné les progrès réalisés sur ces produits dans les six dernières années, il est à prévoir que l'énumération qui précède paraîtra assez désuète dans un avenir de même durée. Ce sera la meilleure preuve que les énormes recherches et moyens mis en œuvre pour les développer répondaient à une nécessité et ont bien atteint leur but qui est avant tout de servir l'industrie.

Les silicones comme tous les produits nouveaux sont encore chères. Plus la consommation de ces produits augmentera, plus il sera possible d'envisager des procédés de fabrication peu onéreux et plus leurs prix baisseront, étendant ainsi considérablement leur champ d'application.

Schädlingsbekämpfungsmittel als Kampfstoffe

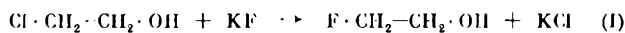
Von Dr. A. EBERT, Ing.-Chem. ETH, Basel

Als Ersatz für die im Ersten Weltkriege verwendeten und demzufolge bekannten Kampfstoffe suchten die beiden gegnerischen Gruppen des Zweiten Weltkrieges nach anderen und wirksameren Produkten. Wenngleich diese in dem großen Völkerringen nicht eingesetzt wurden, so wurden doch bedeutende Vorräte bereitgehalten. Seitens der Achsenmächte wurde dies oft genug betont, und auch die Alliierten hatten entsprechende Vorbereitungen getroffen, wie z. B. aus den Memoiren von WINSTON CHURCHILL¹ und seitherigen anderen Veröffentlichungen mit aller Deutlichkeit hervorgeht.

Die neuen Kampfstoffe sollten ihre Wirkung nicht nur auf einzelne Organe des menschlichen Körpers beschränken, sondern die Funktionen des gesamten Organismus unwirksam machen. Ihre Giftwirkung mußte daher diejenige der Cyanwasserstoffsäure mindestens erreichen und möglichst übertreffen. Vergleichend mit dieser Verbindung sollten die Produkte zudem ein höheres spezifisches Gewicht mit einem niedrigeren Dampfdruck und einer längeren Dauerwirkung vereinen. Man gelangte zu der Erkenntnis, daß verschiedene Insektizide hierzu geeignete Grundlagen bieten dürften. Da sie teilweise recht gute Ergebnisse als Schädlingsbekämpfungsmittel gezeigt hatten, kamen besonders organische Fluorverbindungen neben solchen der Phosphorsäure als Kampfstoffe in Betracht.

Organische Fluorverbindungen

Am chemischen Institut der Universität Cambridge gelang es den beiden Forschern McCOMBIE und SAUNDERS² sowie ihren Mitarbeitern durch die Behandlung von Äthylenchlorhydrin mit Kaliumfluorid bei einer Temperatur von 130–135°C im Drehautoklaven nach der Gleichung

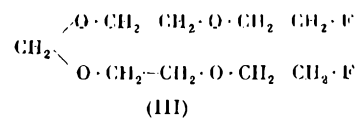
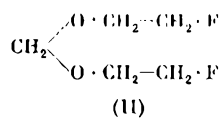


den mit dem englischen Decknamen «FEA» bezeichneten β -Fluoräthylalkohol (I) herzustellen, nachdem sich seine Synthese aus Bromacetin und HgF als wenig erfolgreich erwiesen hatte.

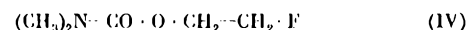
Unabhängig von den englischen Gelehrten arbeitete auch G. SCHRADER³, ein wissenschaftlicher Chemiker der IGFA-Werke Leverkusen und Elberfeld, auf der Suche nach wirksamen Kontaktinsektiziden über diesen Alkohol und Derivate desselben. Er gewann den Alkohol im technischen Verfahren aus Tetraäthylammonium-

hydroxyd durch Umsetzung mit HF. Der Alkohol ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Sein Dampfdruck wurde von SAUNDERS und STACEY⁴ bei 0°, 15°, 30° zu je 5,55, 14,3 bzw. 40 mm ermittelt. E. GROSS⁵ stellte fest, daß der Alkohol für Warmblüter außerordentlich giftig ist. So wirkte eine subkutan injizierte Menge von ca. 1 mg pro kg Körpergewicht bei den besonders empfindlichen Hunden bereits tödlich.

Wenn der β -Fluoräthylalkohol demzufolge aus der Reihe der Schädlingsbekämpfungsmittel ausschied, so war doch eine Anzahl seiner Abkömmlinge nicht ohne Interesse. Das Methylal des β -Fluoräthylalkohols (II), ferner das Kondensationsprodukt dieses Methylals mit Äthylendioxyd (III) zeigten wertvolle insektizide Eigenschaften.



Sie konnten nur in beschränktem Maße angewendet werden, dagegen erwiesen sich die Urethane des β -Fluoräthylalkohols als nützlicher Ersatz für Thalliumsulfat. SCHRADER (l.c.) gibt an, daß z. B. vom Dimethylcarbamidsäure- β -fluoräthylester (IV)



bei einer Iprozenthigen Konzentration im Getreide ein Korn genügt, um eine Maus zu töten.

Fluoressigsäure und deren Derivate. Durch Oxydation des β -Fluoräthylalkohols läßt sich die *Monofluoressigsäure* ($\text{F} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) herstellen, deren intravenöse DL_{50} an Kaninchen zu ca. 0,25 mg/kg ermittelt worden war. Größeres Interesse aber als dieser Säure und den höheren ω -Fluorcarbonsäuren vom Typus (V)



wurde den Estern (VI) entgegengebracht, da sie sich durch ihre starke Giftigkeit auszeichnen, sei es, daß sie als Dämpfe eingeatmet werden, sei es, daß sie in den Blutkreislauf gelangen. Sie durchdringen zudem bis zu einem gewissen Grade auch die unverletzte Haut. Ihr schwacher Geruch und Geschmack sowie ihre Beständigkeit in wäßriger Lösung ließ diese Verbindungen als besonders wertvolle Kampfstoffe erkennen. Sie weisen weder tränenreizende noch pupillenverengernde (miotische) Eigenschaften auf, wie manche andere Kampfstoffe.

M. F. SARTORI⁶ stellte die folgenden Beziehungen zwi-

¹ WINSTON S. CHURCHILL, *Der Zweite Weltkrieg*, Bd. III/2, S. 62 und 410.

² H. M. McCOMBIE und B. C. SAUNDERS, *Nature* 157, 287 und 776; 158, 382 (1946).

³ G. SCHRADER, a) Monographie Nr. 62 zu *Angew. Chem. und Chemie-Ing.-Techn.* (1951); b) G. SCHRADER, B. I. O. S. Final Report No. 714, London 1947.

⁴ B. C. SAUNDERS und G. J. STACEY, *J. Chem. Soc.* 1948, 695 und 1773; 1949, 916.

⁵ E. GROSS, siehe SCHRADER (a) S. 7, (b) S. 13.

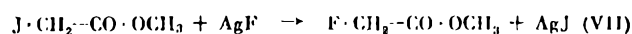
⁶ M. F. SARTORI, *Chem. Rev.* 48, 225 (1951).

sehen der chemischen Struktur der Verbindungen und der gesundheitlichen Unverträglichkeit fest:

- Verbindungen, die durch Oxydation oder Hydrolyse das Radikal $F \cdot CH_2 \cdot CO$ bilden, sind giftig. Durch Substitution dieses Radikals wird seine gesundheitsschädliche Wirkung verringert.
- Die Ester vom Typus $F(CH_2)_n \cdot CO \cdot OC_2H_5$ sind giftig, wenn n eine ungerade Zahl ist, dagegen sind die Ester mit einer geraden Zahl (n) von CH_2 -Gruppen praktisch gesundheitsunschädlich.
- Durch die Vermehrung der CH_2 -Gruppen bis zu $n = 5$ wird die Giftigkeit der Verbindungen gesteigert; über diesen Betrag sinkt sie hingegen ab.
- Bei den Estern des Typus $F(CH_2)_n \cdot CO \cdot OC_2H_5$ mit ungerader und geringerer Anzahl der CH_2 -Gruppen als $n = 9$ wächst die Gesundheitsschädlichkeit, wenn die Äthylgruppe durch eine 2-Fluoräthylgruppe ersetzt wird.

Fluoressigsäure-methylester $F \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OCH_3$ (englische Bezeichnung MFA).

F. SWARTS⁷ stellte den Ester aus Jodessigsäuremethylester und Silberfluorid her:



Die geringen Ausbeuten waren Ursache, daß die Methode durch McCOMBIE⁸ und durch SAUNDERS-STACEY⁹ verbessert wurde, so daß Ergebnisse von 60–90% erzielt werden konnten. Es wurde so verfahren, daß Chloroessigsäuremethylester mit überschüssigem KF im Drehautoklaven während 10–15 Stunden auf eine Temperatur von 190–200°C erhitzt wurde. Bei Verwendung von absolut trockenen Ausgangsmaterialien und 10–15% an überschüssigem KF konnten ATHERTON et al.¹⁰ den Fluoressigsäuremethylester im großen herstellen.

Der Ester stellt eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von kaum wahrnehmbarem Geruch dar mit einem Siedepunkt von 104°C. Er läßt sich praktisch mit allen organischen Lösemitteln mischen; seine Löslichkeit in Wasser beträgt nach SAUNDERS und STACEY (l.c.) rund 15%. Nach den Angaben von SARTORI¹¹ soll der Ester schon in einer Verdünnung von 1:1000000 Teile nicht mehr wahrnehmbar sein. Bei Raumtemperatur wurden innert 60 Stunden nur 2,5% des Esters unter Bildung von Fluoressigsäure hydrolysiert, dagegen zerfällt er in Gegenwart von Alkalien leichter als in einem sauren Medium.

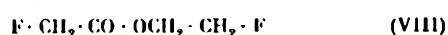
Die tödliche Menge (LD_{50}), welche die Hälfte der Versuchstiere bei einer Einwirkungszeit von 10 Minuten nach einer Latenzzeit von 30–60 Minuten unter heftigen Krämpfen einige Stunden später verenden läßt, wurde zu 0,1 g pro Kilogramm Körpergewicht an Kaninchen und Meerschweinchen ermittelt. Intravenös injiziert, führten bereits 0,25 mg/kg zum Tode. Eine ähnliche

Wirkung üben auch die Äthyl-, *n*-Propyl- und Iso-propylester, ebenso das Chlorid, das Fluorid und das Amid der Fluoressigsäure aus.

Erwähnenswert für die Herstellung von höheren *o*-Fluorcarbonsäureestern ist ein von GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI¹² ausgearbeitetes Verfahren, welches darin besteht, daß die entsprechenden *o*-Fluoralkohole mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt und die entstandenen Carbonsäuren verestert werden. Es sollen Ausbeuten von 75–80% erzielt werden.

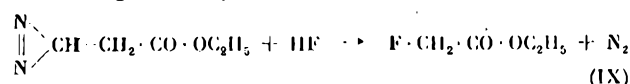
Bedeutend giftiger noch als die erwähnten Verbindungen ist das **Fluoracetoneitril** ($F \cdot CH_2 \cdot CN$), das aus dem Amid mit Phosphorpentoxyd leicht gewonnen werden kann.

Der **β -Fluoressigsäure- β' -fluoräthylester** (VIII)



bildet sich bei der Behandlung von Fluoräthylalkohol mit Fluoressigsäurechlorid, doch sind die bisher erzielten Ausbeuten nur gering (ca. 25%). Die Verbindung soll doppelt so giftig sein wie der β -Fluoräthylalkohol. Das **Glykolfuorhydrin** ($F \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$), dessen letale Wirkung derjenigen des Fluoressigsäure-methylesters entspricht, löst schwere Krämpfe aus, wie man solche bei den Chlorhydrinen beobachtet.

Eine elegante Synthese für die Herstellung von Fluor-essigsäureestern ist JONAS¹³ zu verdanken. Er setzte Diazoessigsäurealkylester mit Flußsäure um (IX)



Die Fluoressigsäureester sind farblose Flüssigkeiten von aromatischem Geruch. Die Dämpfe verursachen einige Minuten nach dem Einatmen einen heftigen Druck auf den Kehlkopf und Atembeschwerden. Schon in geringen Mengen bewirken die Ester Bewußtseinstörungen und eine schmerzliche Überempfindlichkeit der Augen gegen das Licht. Diese Eigenschaften ließen die Verbindungen als mögliche Kampfstoffe wertvoll erscheinen, und ihre Herstellung wurde daher durch Geheimpatente geschützt.

Organische Fluorphosphorsäureverbindungen

Seit dem Beginn der dreißiger Jahre suchte die chemische Industrie nach Verwertungsmöglichkeiten für das in großen Mengen als Nebenprodukt anfallende Fluor. Unter den zahlreichen Verbindungen schienen die **Mono-fluorphosphorsäure-dialkylester** vom Typus $(Alk.)_2PO_3F$ sich als Kontaktinsektizide besonders gut zu eignen. LANGE und VON KRUEGER¹⁴ hatten 1932 über solche Ester berichtet, von denen sie sagten:

«Interessant ist die starke Wirkung der Mono-fluorphosphorsäure-alkylester auf den menschlichen Organismus. Die Dämpfe

⁷ F. SWARTS, Bull. Soc. Chim. France 1896, 15 und 1134; Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 33, 252 (1946).

⁸ H. M. McCOMBIE und B. C. SAUNDERS, J. Chem. Soc. 1945, 380; Chem. Abstr. 42, 7786 und 8208 (1948).

⁹ SAUNDERS-STACEY, s. Fußnote ⁴.

¹⁰ F. R. ATHERTON, H. T. HOWARD und A. R. TODD, J. Chem. Soc. 1948, 1106.

¹¹ M. F. SARTORI, siehe Fußnote ⁶.

¹² E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 66, 413 (1947); Bull. Soc. Chim. France 1949, 928.

¹³ H. JONAS, siehe SCHRADER, l.c. (a) S. 8, (b) S. 19.

¹⁴ W. LANGE und G. VON KRUEGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 1598 (1932).

dieser Verbindungen riechen angenehm und kräftig aromatisch. Doch schon einige Minuten nach dem Einatmen stellt sich ein starker Druck auf den Kehlkopf ein, verbunden mit Atemnot. Dann treten leichte Bewußtseinsstörungen auf und schmerzliche Blendungserscheinungen mit Überempfindlichkeit des Auges gegen Licht. Erst nach mehreren Stunden klingen diese Erscheinungen ab. Sie werden anscheinend nicht von den sauren Zersetzungsprodukten der Ester verursacht, sondern sie sind wahrscheinlich den Dialkylmonophosphaten selbst zuzuschreiben. Die Wirkungen wurden von sehr kleinen Mengen ausgeübt.»

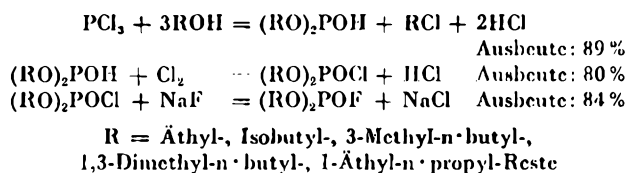
Die Darstellungsweise, welche die beiden Gelehrten angewendet hatten, erwies sich als ungeeignet für die Gewinnung von größeren Mengen dieser Ester. Die englische Regierung (Ministry of Supply), welche diese Verbindungen als geeignete Kampfstoffe erkannte, beauftragte daher nach den Angaben von KILBY¹⁵ die Chemiker der Universität Cambridge mit der Ausarbeitung von geeigneten Herstellungsverfahren. Den Verbindungen lag das folgende Schema (X) zugrunde:



worin R und R' Alkyl-, X = Cl, F, CN, SCN, NH·CH₃, CH₂·F, CH₂·CH₂·F sein konnten.

McCOMBIE und seine Mitarbeiter¹⁶, die in Cambridge die Versuche durchführten, waren in der Lage, erfolgreiche Methoden zur Darstellung der Dialkylester zu finden und deren chemische und physiologische Eigenschaften zu prüfen. Die Ergebnisse wurden in zahlreichen Geheimberichten an die Regierung weitergeleitet.

Von den verschiedenen Darstellungsmethoden ergaben die folgenden die besten Ausbeuten:



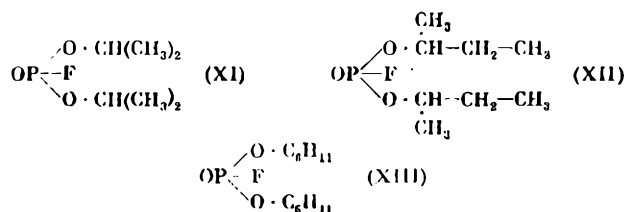
Für die technischen Verfahren wurden die Reaktionen in eine einzige Stufe zusammengezogen. So wurden z. B. das Phosphortrichlorid und der Isopropylalkohol in Tetrachlorkohlenstoff ohne Kühlung vereinigt, das erzielte Rohprodukt chloriert und mit NaF erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wurde der Tetrachlorkohlenstoff abgetrieben und der Ester durch Destillation gereinigt.

Durch eine besonders starke physiologische Wirkung zeichneten sich die folgenden Verbindungen aus:

- (XI) Monofluorophosphorsäure-di-isopropylester (englische Bezeichnung DFP oder PF3)
M.G. 184, K_{p12} 67–68°C
- (XII) Monofluorophosphorsäure-di-sec. butylester
M.G. 212, K_{p12} 91–92°C
- (XIII) Monofluorophosphorsäure-di-cyclohexylester
M.G. 264

¹⁵ B. A. KILBY, Research 9, 11, 418 (1949).

¹⁶ McCOMBIE et al., siehe Fußnoten 2 und 3.



Werden die Dämpfe dieser Ester eingeatmet, so wirken sie, ohne Tränen hervorzurufen, verengernd auf die Pupillen (*miotic effect*). Diese Erscheinung dauert mehrere Tage an und beeinträchtigt insbesondere die Sicht bei Nacht. Außerdem wird schon durch geringe Mengen der Verbindungen der gesamte Organismus in Mitleidenschaft gezogen, indem die Cholinesterasetätigkeit in fortschreitendem Maße beeinflusst wird. Bo HOLMSTEDT¹⁷ behandelt die schädigende Wirkung dieser Verbindungen in einer ausführlichen Abhandlung, und ebenso befaßt sich J. P. RUFENER¹⁸ mit der Auswirkung dieser Kampfstoffe auf den Organismus. Es kann hier nur auf diesen beiden Publikationen hingewiesen werden.

Die Untersuchung zahlreicher Monofluorophosphorsäure-dialkylester ließ die folgenden Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der physiologischen Wirkung erkennen:

- Ester mit verzweigten Ketten sind giftiger als solche mit geraden Kohlenstoffketten. Die Verzweigung der den Sauerstoffatomen benachbarten Ketten verursacht eine stärkere toxische Wirkung der Verbindungen, als wenn endständige Kettenverzweigungen vorliegen.
- Der Ersatz des Fluoratoms durch –H, –OH, –Cl, –CN, –C₂H₅, –O·C₂H₅, –SH, –SCN, –NH₂, –NH·CH₃ usw. verringert sowohl den miotischen Effekt wie die anderen toxischen Eigenschaften der Verbindungen.
- Ebenso vermindert die Einführung einer oder mehrerer Methylengruppen zwischen die Fluor- und Phosphor- atome die Gesundheitsschädlichkeit der Produkte.
- Auch der Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel in den RO-Gruppen senkt die Toxizität der Verbindungen.
- Durch den Ersatz von einer oder von beiden RO-Gruppen durch (CH₃)₂N- wird die Giftigkeit gesteigert. Allerdings verringern zwei (CH₃)₂N-Gruppen die miotischen Wirkungen der Produkte.

Die gesundheitschädlichen Eigenschaften der Mono-phosphorsäure-di-ester XI–XIII wurden entsprechend der nachfolgenden Zusammenstellung ermittelt:

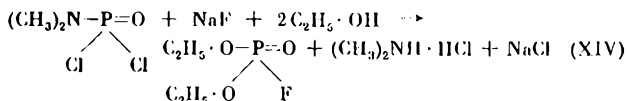
Substanz	DL ₅₀ g/m ³	Beobachtungen
Monofluorophosphorsäure-di-isopropylester (XI)	Maus. 0,44 Ratte 0,36	Giftiger als Phosgen, ähnliche Wirkung wie HCN, starke miotische Schädigungen
Monofluorophosphorsäure-di-sec. butylester (XII)	Maus. 0,6	Ebenso, verstärkte miotische Schädigungen
Monofluorophosphorsäure-di-cyclohexylester (XIII)	Maus, Ratte 0,11 Kaninchen 0,14	Dasselbe bei 10tägiger Beobachtung

¹⁷ Bo HOLMSTEDT, Acta Physiol. Scand. 25, Suppl. 90 (1951).

¹⁸ J. P. RUFENER, Protar, Nr. 5/6, 52 (1951).

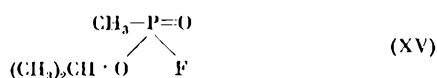
Die Versuchstiere atmeten die Dämpfe der betreffenden Ester während 10 Minuten ein; innerhalb von zwei Stunden erfolgte der Tod.

SCHRADER (*l.c.*) hatte die Dialkylester der Monofluorphosphorsäure ebenfalls der Prüfung auf die physiologischen und auf die kontaktinsektiziden Eigenschaften unterworfen. Die Herstellung der Verbindungen gelang ihm auf dem Wege einer gekoppelten Reaktion durch Umsetzung von Dichlorphosphorsäure-dimethylamid mit Natriumfluorid in wasserfreiem Alkohol (XIV):



Beispiel: 162 g Dichlorphosphorsäure-dimethylamid werden im Verlaufe von einer Stunde bei 65° unter Rühren langsam in eine Mischung von 180 g NaF, 500 cm³ Benzol und 100 g wasserfreiem Alkohol eingetragen. Nach Ablauf der heftigen Reaktion wird die Temperatur noch eine halbe Stunde auf 65° gehalten, dann abgekühlt. Die entstandenen Salze werden abgetrennt und das Filtrat der fraktionierten Destillation unterworfen. Es werden 112 g Fluorophosphorsäurediäthylester vom Siedepunkt 62° bei 11 mm Druck erhalten.

Die Ester weisen gegenüber Insekten eine starke Giftwirkung auf, doch schränkt diese die Verwendung der Produkte als Schädlingsbekämpfungsmittel ein, da sie auch für Warmblüter sehr gesundheitsschädlich sind. Die deutschen Militärbehörden erachteten diese Verbindungen als geeignete Kampfstoffe, die mit der Sammelbezeichnung «Trilone» gekennzeichnet wurden. Zu den Trilonen gehörte der Monofluorphosphorsäure-methyl-isopropylester (XV), deutscher Deckname «Sarin»:

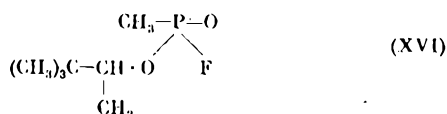


M.G. 140, K_{p10} 48–49°C, spez. Gew. d₄²⁰ 1,0943

Der Ester ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. Er bleibt, wie BAGGESGAARD-RASMUSSEN und TERP¹⁰ festgestellt haben, in methylalkoholischer Lösung verhältnismäßig stabil. Relativ flüchtig, weist der Ester nach RUFENER (*l.c.*) eine Dampfspannung von 1,43 bei 20 mm Hg auf. Die tödliche Dosis in mg pro kg Körpergewicht wird wie folgt angegeben:

Maus ... 0,28 Affe 0,2–0,3
Hund ... 0,15–0,2 Katze ... 0,15

Monofluorphosphorsäure-methyl-pinacolester (XVI), deutscher Deckname «Soman»:



M.G. 182, K_{p0,1} 42–43°C, spez. Gew. d₄²⁰ 1,013

¹⁰ H. BAGGESGAARD-RASMUSSEN und P. TERP, Archiv Pharmaci og Chemi 58, 281 (1951).

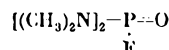
Dieser Ester gehörte gleichfalls zur Reihe der Trilone. Die farblose, in Wasser unlösliche, aber in organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit riecht kampherähnlich. Sie wird bei 20°C durch Wasser hydrolysiert. Das Produkt ist weniger flüchtig als Sarin, weist aber eine wesentlich stärkere miotische Wirkung als dieses auf.

Fluorophosphorsäure-alkylamide vom Typus (XVII)

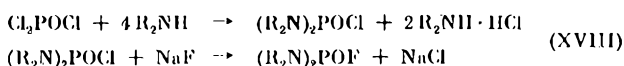


wurden von SCHRADER und seinen Mitarbeitern (*l.c.*) als wertvolle und leicht darstellbare Insektizide erkannt.

Das Bis-(dimethylamino)-phosphorsäurefluorid



die einfachste Verbindung dieser Reihe, ist eine farblose, wasserlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 67°C bei 4 mm Hg. Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgte englischerseits unabhängig von den deutschen Arbeiten etwa zwei Jahre später durch HEAP und SAUNDERS²⁰. Die Engländer gingen vom Dichlorphosphorsäurechlorid aus, das durch Kondensation mit den entsprechenden Aminen in kalter ätherischer Lösung zum Bis-(dialkylamino)-phosphorsäurechlorid umgelagert wird und in Lösung von Benzol oder dergleichen mit NaF die gewünschte Fluorverbindung liefert (XVIII).



HEAP und SAUNDERS sowie auch McCOMBIE (*l.c.*) konnten die Ausbeuten bis auf 95% steigern, wenn sie Dichlorphosphorsäurefluorid als Ausgangsmaterial verwendeten, das mit primären oder sekundären Aminen in Benzol oder Äther gelöst umgesetzt wurde.

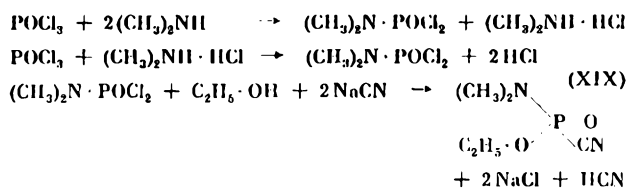
Die nachfolgende Tabelle gibt nach HEAP und SAUNDERS (*l.c.*) die wichtigsten Daten für diese Verbindungen an:

$(\text{R}_2\text{N})_2\text{POF}$ R	Kp/°C	FP/°C	Ausbeute %	DL Maus mg/kg
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	86/15 mm		67	1
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	124–125/20 mm			160
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$		59,5		16
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	146/0,3 mm		43	320
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$		145		90
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CH}_3$	163–165/0,08 mm		60	160
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{NH}$		96	66	10
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}$		127	95	9

Diese Verbindungen sind zwar starke Atemgifte, doch lösen sie keine miotischen Effekte aus. Die farblosen Flüssigkeiten bzw. kristallinen Substanzen dürften wohl kaum den gestellten Anforderungen an Kampfstoffe genügt haben.

²⁰ R. HEAP und B. C. SAUNDERS, J. Chem. Soc. 1948, 1313.

Als letzte Verbindung der Trilon-Reihe ist noch der Dimethylamino-cyanphosphorsäure-äthylester (XIX) zu nennen, der unter den deutschen Decknamen «Tabun», «Trilon 83», «Gelan» in der Literatur angeführt wird. Die Verbindung wurde nach dem folgenden Reaktionsschema hergestellt:



Das technische Produkt ist nach den Angaben von BAGGESGAARD-RASMUSSEN und TERP (*l.c.*) eine bräunliche Flüssigkeit, während der reine Ester farblos und wasserunlöslich sein soll (RUFENER [*l.c.*] gibt eine Was-

serlöslichkeit von 12% bei 20°C an). Der Geruch des Tabun ist fruchtartig-fischig und erinnert etwas an Toluol. Die Dampfspannung bei 20°C beläuft sich auf ca. 600 mg/m³. Das Tabun spaltet beim Erwärmen HCN ab, ebenso zerfällt der Ester unter der Einwirkung von schwachen Basen (Alkalicarbonaten, Ammoniak) sowie von basisch reagierenden Stoffen in der Kohle der Gasmaske und mit Chlorkalk. Der Schwellenwert der Verbindung wird zu 1,6 mg/m³ angegeben. Bei einem Gehalt von 7 mg/m³ sind wiederholt tödliche Vergiftungen eingetreten. In der englischsprachigen Literatur wird das Produkt als «Nervengas» bezeichnet, in Dänemark schlug man die Benennung «Krampfesgas» vor. Deutschland erzeugte während des Zweiten Weltkrieges in zwei Fabrikationsanlagen rund 13 000 Tonnen dieses Kampfstoffes, der dazu bestimmt gewesen wäre, in Artilleriegeschossen oder in Flugzeughomben verwendet zu werden.

Chronique Chronik Cronaca

Ein gemeinsames Chemiker-Treffen der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, des Vereins Österreichischer Chemiker und der Gesellschaft Deutscher Chemiker findet am 30. und 31. März in Innsbruck statt. Es sind drei Hauptvorträge, mit je einem Vortragenden aus den beteiligten drei Ländern, sowie etwa fünfzig Einzelmittellungen vorgesehen. Genauere Mitteilungen folgen später.

Dr. sc. techn., Dr. med. h.c., Dr. rer. nat. h.c. K. MIESCHER, Direktor der Ciba AG., Basel, wurde von der Schweizerischen Akademie der Medizinischen Wissenschaften zum Ehrenmitglied gewählt.

Prof. Dr. W. PAULI, Professor für theoretische Physik an der ETH Zürich, erhielt die FRANKLIN-Medaille des Franklin-Instituts Philadelphia für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Atomphysik, insbesondere für die Formulierung des nach ihm benannten Prinzips.

Eine Arbeitsgemeinschaft chemisches Apparatewesen und Verfahrenstechnik haben die DECHEMA und der VDI-Fachauschuß Verfahrenstechnik bzw. Forschungsgesellschaft Verfahrenstechnik und MAX-BUCHNER-Forschungsförderung gegründet. Die Aufgabe der Arbeitsgemeinschaft besteht darin, Forschung, Tagungen, Kolloquien und alle sonstigen Vorhaben auf den Fachgebieten des chemischen Apparatewesens und der Verfahrenstechnik zur Vermeidung von unerwünschter Doppelarbeit vorher abzustimmen mit dem Ziel, die aufgewendeten Mittel an Arbeit, Zeit und Geld mit dem höchsten Wirkungsgrad zur Förderung des chemischen Apparatewesens und der Verfahrenstechnik einzusetzen.

Das Battelle Memorial Institute teilt mit:

Die Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich und das Battelle Memorial Institute, dessen internationale Abteilung ihren Sitz in Genf hat, haben vor einiger Zeit eine Vereinbarung abgeschlossen, betreffend die Aussetzung von Stipendien zugunsten von jungen Wissenschaftlern aus der Schweiz und den anderen europäischen Ländern, welche ihre Studien mit dem für das Fach regulären Diplom oder Titel abgeschlossen und welche den Wunsch haben, in den Instituten und Laboratorien der Eidgenössischen Technischen Hochschule Forschungsarbeiten auszuführen.

Durch die Vereinbarung stellt die Eidgenössische Technische Hochschule in ihren Instituten, Laboratorien und den mit ihr verbundenen Anstalten Studien- und Arbeitsplätze für die Stipendiaten zur Verfügung und sichert diesen die wissenschaftliche Förderung durch die Mitglieder ihrer Lehrerschaft zu. Andererseits gewährt das Battelle Memorial Institute den Stipendiaten monatliche Beiträge zur Deckung ihrer Lebensunterhaltskosten und ferner – in besonderen Fällen – zusätzliche Kostenbeiträge an die Anschaffung von speziellen Einrichtungen und Materialien für die Forschungen.

Mit den Stipendiaten wird der Zweck verfolgt, besonders qualifizierte Forscher auszubilden, deren Arbeiten direkt dem industriellen und landwirtschaftlichen Fortschritt dienen können. Die Stipendien sind somit für mancherlei Fachgebiete erhältlich, und den Stipendienbewerbern ist bezüglich der Wahl der zu bearbeitenden Forschungsprobleme weitgehender Spielraum gelassen. Demgemäß können junge Forscher verschiedener Disziplinen, welche bestimmte Probleme bearbeiten möchten und hierzu befähigt sind, auf Grund der Vereinbarung die Mittel erhalten, die sie zur sorgenfreien Ausführung ihrer Vorhaben benötigen. – Andererseits ist ausdrücklich bestimmt, daß die Empfänger eines Stipendiums durch die beteiligten beiden Institutionen nicht verpflichtet werden können, später eine bestimmte Anstellung zu übernehmen, während die beiden Institutionen aber auch nicht gehalten sind, den Stipendiaten später eine Anstellung zu verschaffen.

Indem das Battelle Memorial Institute, das zum Andenken an GORDON BATTELLE errichtet worden ist, die vorgenannten Stipendien gewährt, ehrt es den Namen seines Gründers. Durch diese Beiträge an die Arbeiten derjenigen, von welchen erhofft wird, daß sie im Interesse der Allgemeinheit zum wissenschaftlichen Fortschritt beitragen werden, erfüllt das Battelle Memorial Institute einen seiner grundlegendsten Zwecke.

Das hohe Ansehen, das die Eidgenössische Technische Hochschule in der wissenschaftlichen Welt genießt, und die hervorragende Qualität ihrer Lehrerschaft haben das Battelle Institute bestimmt, an dieser Hochschule mit dem Battelle-Stipendien-Programm zu beginnen. Das Battelle Memorial Institute steht indessen im Begriffe, dieses Programm auf andere europäische Hochschulen auszudehnen, an denen junge Forscher die für den Erfolg ihrer Projekte erforderlichen Voraussetzungen finden können.

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 10. Dezember 1952

H. HOPPE (Zürich), *Die Äthylenpolymerisation als Modell für die Polymerisationsreaktion*

Polymersationsprozesse spielen für die Fabrikation von wichtigen Kunststoffen, wie Buna, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Acrylaten usw., eine große Rolle, und daher ist die wissenschaftliche Aufklärung des Polymerisationsvorganges von erheblichem praktischem Interesse.

Die heutige Produktion an Polymerisationsprodukten hat die 400 000-Tonnen-Grenze mit einem Produktionswert von über 1,5 Milliarden Franken bereits überschritten und ist noch dauernd im Steigen begriffen. Bekanntlich kann die Polymerisation nach zwei verschiedenen Reaktionsmechanismen verlaufen:

Die durch organische Peroxyde aktivierten Polymerisationsprozesse verlaufen nach dem Schema einer *Radikalkettenpolymerisation*. Das Peroxyd spaltet sich in zwei Radikale $\text{PO}\cdot\text{PO}\cdot \rightarrow \text{PO}' + \text{PO}'$, die sich an die monomere Verbindung anlagern. Dadurch entsteht ein neues Radikal $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 + \text{PO}' \rightarrow \text{PO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot$, das weitere Moleküle des Monomeren anlagert, bis das Wachstum der Ketten durch Vereinigung zweier Ketten oder Anlagerung eines weiteren Radikals unterbrochen wird.

Einige ungesättigte Verbindungen polymerisieren nach einem *Ionenkettenmechanismus*. Die Polymerisation wird in diesem Fall durch stark polare Verbindungen vom Typus der FRIEDEL-CRAFTSschen Katalysatoren (AlCl_3 , BF_3) angeregt, die sich an das Monomere addieren und dadurch ein Ion bilden, das weitere Moleküle des Monomeren anlagert.

Für die wissenschaftliche Aufklärung des Polymerisationsvorganges ist die Äthylenpolymerisation besonders interessant, da das Polymere der allgemeinen Formel $(CH_2)_x$ entspricht und auf Grund dieser einfachen Zusammensetzung alle Änderungen des Moleküls leicht erkannt werden können. Wie alle symmetrisch gebauten ungesättigten Verbindungen zeigt aber das Äthylen eine sehr geringe Neigung zur Polymerisation.

Am längsten ist die Ionenkettenpolymerisation des Äthylens bekannt. BALSON hat schon 1879 die Äthylenspolymerisation mit wasserfreiem Aluminiumchlorid beobachtet, die zu öligen Polymeren führt, welche neuerdings als hochwertige Schmieröle, insbesondere für Flugmotoren, Verwendung gefunden haben.

Die Polymerisation des Äthylens zu festen, hochmolekularen Produkten ist erst vor wenigen Jahren durch die I. C. I. (Imperial Chemical Industries) erkannt und technisch entwickelt worden. Nach den Patenten der I. C. I. wird das Verfahren in Gegenwart von Sauerstoff als Katalysator bei Drucken über 500 Atm. und Temperaturen über 180°C durchgeführt. Praktisch wird bei einem Druck von ca. 1500 atü gearbeitet. Das so erhaltene Produkt hat den Charakter eines elastischen Paraffins mit ausgezeichneten elektrischen Isolationseigenschaften. Es ist in England und den USA unter den Namen «Polythene», «Alkathene», «Alothon» und in Deutschland unter dem Namen «Lupolen H» in den Handel gekommen und findet zum Aufbau von Radiosendergeräten und Fernsehapparaten große praktische Anwendung. Seine Produktion hat bereits die 50 000-Tonnen-Grenze überschritten. Es dürfte der bedeutendste Kunststoff auf Polymerisationsbasis werden.

Die Polymerisation des Äthylens zu dem hochmolekularen «Lupolen II» erfolgt nach folgender Vorschrift: Das Äthylen wird aus einem Gasometer durch ein Gefläse angesaugt und dem Vorkompressor zugeführt, der das Gas in vier Stufen auf 300 atü vorverdichtet. Von hier aus geht das Gas zu dem Höchstdruckkompressor, der eine Verdichtung bis 1500 atü be-

wirkt. Das Gas wird unter diesem Druck in ein mit Druckwasser geheiztes Schlangensystem gedrückt. Als Katalysator wird Sauerstoff in einer Menge von 0,01 bis 0,03 % verwendet. Der Umsatz an Polymerisationsprodukt beträgt 8–10 % des eingesetzten Äthylens. Das Restgas wird nach dem Entspannen und Reinigen wieder in den Kreislauf zurückgeführt. Das Molekulargewicht und der Umsatz des erhaltenen Produkts sind von dem Sauerstoffgehalt des Gases abhängig, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

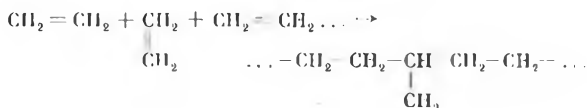
Betriebs- druck	Sauerstoff- gehalt	Ausbeute	Molekular- gewicht
1500 atü	0,01 %	6 %	18 000
1500 atü	0,04 %	9 %	12 000
1500 atü	0,07 %	10 %	10 000
1500 atü	0,13 %	15 %	6 000
1500 atü	0,16 %	Zersetzung unter Explosion	

Das Äthylen kann aus Koksofengas nach dem LINDE-Verfahren gewonnen werden und muß eine Reinheit über 99,9 % besitzen.

Das Polyäthylen stellt eine schneeweiße, paraffinähnliche Masse dar, die bei 115°C erweicht. Das Molekulargewicht in Dekalinlösung, nach der Methode von STAUDINGER gemessen, kann zwischen 16000 und 40 000 schwanken. Das Produkt enthält stets gebundenen Sauerstoff in einer Menge von 0,1 bis 0,5%. Für das Polymerisat kommen die beiden folgenden Strukturen in Frage:

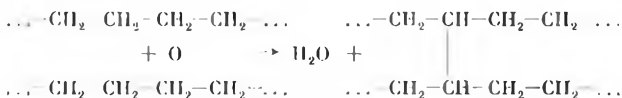


Normale Parafinkette



Verzweigte Paraffinkette

Der Nachweis der seitenständigen Methylgruppen ist durch FOX und MARTIN durch Messung der Absorptionsspektren erbracht worden. Darnach enthalten die leichtlöslichen Polymerisate eine Methylgruppe auf etwa 8 CH_2 -Gruppen, die schwerlöslichen eine Methylgruppe auf mehr als 100 CH_2 -Gruppen. Bei der hohen Polymerisationstemperatur sind aber auch Vernetzungen durch Dehydrierung mittels Sauerstoff möglich:



Der Sauerstoff ist in dem Polyäthylen, nach Untersuchungen von HOPEF, GOEBEL und KERN, in Form von Hydroxylgruppen vorhanden, da das Produkt mit GRIGNARD-Lösungen nach ZEREWITINOFF Methan entwickelt. Das Röntgenogramm des Polyäthylens deutet auf eine unverzweigte Zickzackkette aus CH_2 -Gruppen hin, da das Diagramm ein geringes Maß von Verzweigungen nicht erfaßt. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen scheint die Vernetzung zwischen den einzelnen Fadennmolekülen zuzunehmen, wie aus der Verminderung der Löslichkeit solcher Äthylenpolymerisate hervorgeht.

In den Patenten der I. C. I. ist nur die Polymerisation des Äthylens bei hohem Druck oberhalb 500 atü in Gegenwart von

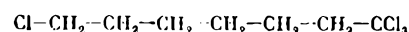
Sauerstoff als Katalysator beschrieben. Nach Versuchen von HOPFF, GOEBEL und KERN gelingt es, die Polymerisation auch bei niedrigeren Drucken zu bewirken, und zwar durch die Lösungs- und Emulsions-Polymerisation. Monomeres Äthylen ist in vielen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol und Alkoholen, löslich. Derartige Lösungen lassen sich unter Zusatz von größeren Mengen peroxydischer Katalysatoren schon bei niedrigen Drucken (40 atü) und Temperaturen oberhalb 100°C polymerisieren. Als bestes Lösungsmittel erwies sich Methanol, in dem sich das monomere Äthylen in jedem Verhältnis löst, während das polymere Äthylen in Methanol unlöslich ist und daher leicht abgetrennt werden kann.

Die verwandte Apparatur ist ähnlich der für die Blockpolymerisation. Das so erhaltene Produkt ist ein bräunlich gefärbtes Wachs vom Schmelzpunkt 100–106°C, das sich in Kohlenwasserstoffen leicht löst. Sein Molekulargewicht beträgt ca. 2000–3000. Das Produkt wurde von der I.G. unter dem Namen «Lupolen N» bzw. «I.G. Wachs A» in den Handel gebracht.

Das Rohprodukt enthält Benzoesäure, sowohl in gelöster Form als auch in Form von Benzoylendgruppen. Die gelöste Benzoesäure wird aus dem geschmolzenen Wachs durch Einblasen von Stickstoff entfernt. Durch Verwendung von gekennzeichneten Katalysatoren, wie p-Brombenzoylperoxyd nach KERN und KÄMMERER, kann das Molekulargewicht des Produktes bestimmt werden. Dabei ergibt sich der angegebene Wert von ca. 2000–3000.

Die Emulsionspolymerisation des Äthylens ist ebenfalls durchführbar. Wesentlich ist dabei ein alkalischer pH während der Startperiode oder die Verwendung von Metaphosphaten. Als Katalysator wurde Kaliumpersulfat benutzt. Bei Gegenwart von Metaphosphaten kann auch im sauren pH-Bereich polymerisiert werden. Das erhaltene Polymerisat ist nach dem Ausfällen eine weiße Masse, die in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht klar löslich ist und eine trübe Schmelze mit großem Schmelzpunktsintervall (70–220°C) liefert. Auffallend ist die starke Wasserempfindlichkeit der Koagulate. Beim Schütteln mit Wasser ließen sie sich wieder emulgieren. Es zeigte sich, daß diese Eigenschaft auf der Anwesenheit von Schwefelsäureestergruppen beruht, die als Endgruppen in das Polymerisat eingebaut sind und durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure wieder abgespalten werden können. Dabei entstehen Fettalkoholgemische, von denen n-Hexyl-, n-Oktyl-Alkohol und höhere Alkohole bis $C_{20}H_{42}O$ nachgewiesen werden konnten. Niedrigere Glieder als n-Hexylalkohol entstehen nicht.

In Gegenwart von Ammoniak wurden bei der Emulsionspolymerisation des Äthylens Paraffinamine gebildet. Es liegt hier also eine ähnliche Reaktion vor, wie sie von DUPONT in den letzten Jahren als Telomerisation bezeichnet wurde, wobei in die wachsende Äthylenkette Fremdmoleküle, wie CCl_4 in Form von Cl- und CCl_3 -Gruppen, eingebaut wurden, z. B.

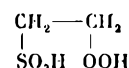


Neben den gesättigten Paraffinalkoholen ließen sich in den höheren Fraktionen auch ungesättigte Alkohole mit Jodzahlen von 30–40 nachweisen, die offenbar durch Dehydrierung aus primär gebildeten Paraffinalkoholen entstanden sind.

Die Bildung der Schwefelsäureester der Fettalkohole läßt sich durch Anlagerung von Persulfatradikalen an die Äthylenketten wie bei anderen Radikalkettenpolymerisationen erklären. Daneben entstehen in geringer Menge auch Paraffinsulfosäuren, indem sich das Persulfat in CANOSCHE Säure spaltet:



die sich an das Äthylen gemäß der Formel



anlagert. Die Paraffinsulfosäuren sind durch verdünnte Salzsäure nicht verseifbar.

Da die Polymerisate des Äthylens durch den Gehalt an verschiedenen Endgruppen leicht charakterisiert werden können und sowohl Schwefel wie Sauerstoff leicht analytisch erfassbar sind, so stellt das Äthylen ein ausgezeichnetes Objekt für das Studium der Emulsionspolymerisation generell dar. Wir wissen, daß viele Emulsionspolymerisate, z. B. von Vinylchlorid, Styrol und Butadien, geringe Mengen von Sauerstoff und Schwefel enthalten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß ganz allgemein die Emulsionspolymerisation sämtlicher ungesättigten Verbindungen ähnlich wie die Äthylenpolymerisation erfolgt, daß also der Katalysator in das monomere Molekül eingebaut wird, die Startreaktion auslöst und in dem Polymeren als Endgruppe erscheint. Bei Blockpolymerisation von Styrol ist dies durch KERN und KÄMMERER mittels p-Brombenzoylperoxyd einwandfrei nachgewiesen.

Die technischen Emulsionspolymerisate stellen daher keine reinen Polymerisate des Grundmoleküls, sondern je nach dem verwandten Katalysator hochmolekulare Alkohole, Glykole, deren Schwefelsäureester oder Sulfosäuren dar. Die Anwesenheit dieser Fremdgruppen ist in zweifacher Hinsicht wichtig. Einmal ermöglichen sie durch ihre analytische Bestimmung die Ermittlung des Durchschnittspolymerisationsgrades und damit des Molekulargewichts der Polymeren und außerdem sind sie für die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Polymerisate von Bedeutung. Es ist klar, daß derartige Fremdgruppen auf die innere Kollision der Polymerisate und damit auf die mechanischen Eigenschaften einen Einfluß ausüben müssen. Wahrscheinlich sind eine Reihe der in der Praxis auftretenden Störungen in der Anwendung von Polymerisaten, wie nachträgliche Reißbildung oder Versprödung, auf die Anwesenheit derartiger Fremdgruppen zu buchen.

Autoreferat

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Anorganisches Grundpraktikum. Von C. MAHR. XIV + 332 Seiten. Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1952. Geheftet DM 15.-. – Die Praktikumsanleitung von MAHR besteht aus drei Teilen: dem Vorpraktikum, dem anorganischen Grundpraktikum und der Grundausbildung in qualitativer Analyse. – Im ersten Teil, im Vorpraktikum, werden durch einführende Experimente Kenntnisse über die wichtigsten Geräte, Arbeitsmethoden und Grundgesetze vermittelt. Dadurch soll eine breite allgemeine Grundlage geschaffen werden. – Im zweiten Teil, im anorganischen Grundpraktikum, werden die Elemente, bei den Nichtmetallen beginnend, nach zusammengehörigen Gruppen in Reagenzglasversuchen bearbeitet. Die Nichtmetalle

und die Metalle der Hauptgruppen werden nach dem periodischen System, die Metalle der Nebengruppen nach der analytischen Gruppeneinteilung behandelt. Neben analytisch wichtigen Reaktionen werden auch zahlreiche andere Versuche ausgeführt. Eine Reihe von einfachen anorganischen Präparaten macht mit verschiedenen präparativen Arbeiten bekannt. Nach jedem Abschnitt auszuführende Übungsanalysen dienen der Festigung der erworbenen Kenntnisse. Auch spezielle Methoden, wie die Spektralanalyse, die Anwendung von Ionenaustauschern sowie ein Beispiel für die Abtrennung radioaktiver Spurenelemente kommen zur Sprache. Der zweite Teil soll zu einer möglichst umfangreichen Stoffkenntnis verhelfen. –

Der dritte Teil ist der Grundausbildung in qualitativer Analyse gewidmet. Er ist in zwei Abschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt wird eine zusammenfassende Übersicht über den systematischen qualitativen Analysengang gegeben. Der zweite Abschnitt bringt Spezialreaktionen mit spezifischen organischen Reagenzien sowie einen Trennungsgang für Analysen im Halbmikromaßstab. Zahlreiche Tabellen und 53 Abbildungen, sowie 2 Bildtafeln mit 16 Mikroaufnahmen von Kristallfällungen vervollständigen die Praktikumsanleitung. – Das anorganische Grundpraktikum von MAHN geht über den Rahmen des Gewohnten beträchtlich hinaus. Einführungskurs, analytische Ausbildung und zum Teil auch präparative Arbeiten werden hier in einem Ausbildungsgang zusammengefaßt. – Die qualitative Analyse, in der hergebrachten Form, die sich seit mehr als hundert Jahren als die zweckmäßigste Einführung in die chemische Arbeitsweise bewährt hat, behält auch hier ihren Platz für den Anfängerunterricht bei. Der neueren Entwicklung im Nachweis anorganischer Bestandteile wird durch die Behandlung von Reaktionen mit spezifischen organischen Reagenzien Rechnung getragen. Diese sind jedoch dem Vorgerückten vorbehalten, der bereits die organische Vorlesung angehört hat. Der Aufbau des Ausbildungsganges ist durchaus logisch und gut durchdacht. – Der Zeitbedarf für die Durcharbeitung des Pensums wird mit zwei bis zweieinhalb Semestern bei ganzzeitiger Arbeit angegeben, was bei gründlicher allgemeiner chemischer Ausbildung als normal zu bezeichnen ist. – Das Buch von MAHN ist außerordentlich anregend und reichhaltig. Es stellt einen sehr bemerkenswerten Versuch dar, alte und neue Wege im anorganischen Praktikumsunterricht miteinander zu verbinden. Es kann nicht nur dem angehenden Chemiker, sondern auch dem angehenden Naturwissenschaftler zur praktischen Erarbeitung einer guten Grundlage an chemischem Wissen und Können sehr empfohlen werden.

W. BUSER

Einführung in das chemische Praktikum. Von O. RUFF† und H. A. LEHMANN. Vierte Auflage. VIII + 86 Seiten, mit Schreibpapier durchschossen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1952. Gebunden DM 5.–. – Das Büchlein ist in zwei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden die Eigenschaften der Elemente nach den Gruppen des periodischen Systems abschnittsweise behandelt. Nach jedem Abschnitt werden Übungsanalysen eingeschaltet, um die Verwertung der erworbenen Kenntnisse zu üben. Sehr zu begrüßen sind auch die stöchiometrischen Rechenaufgaben, die nach jedem Abschnitt eingefügt sind. Der zweite Teil ist dem qualitativen Analysengang gewidmet. – Die Einführung in das chemische Praktikum von RUFF-LEHMANN entspricht im Aufbau den früher vielbenutzten Praktikumsanleitungen von PECHMANN und VOLLHARDT. Der Studierende soll zum Experiment gezwungen werden und beobachten lernen, ohne durch fertig gedruckte Erklärungen und Deutungen beeinflusst zu sein. Die Beobachtung soll ihn zum Selbstdenken anregen und veranlassen, durch das Studium von Lehrbüchern Klarheit über die Deutung und Formulierung der Beobachtungstatsachen zu erlangen. – Ohne Zweifel führt dieses Unterrichtsprinzip zu einem fester haftenden Besitz von Kenntnissen als das Arbeiten nach Anleitungen, die mit der Anweisung auch gerade die Erklärung geben. Es ist aber ein Verfahren, das an den Studenten höhere Anforderungen stellt. Die Anleitung beschränkt sich auf vorwiegend analytisch interessierende Reaktionen. Wünschenswert wäre vielleicht eine stärkere Berücksichtigung direkter, spezifischer Nachweisreaktionen, da sie in der neueren Zeit immer allgemeinere Anwendung finden. – Als Einführung in die qualitative Analyse unter Benützung des klassischen Trennungsganges ist die Anleitung von RUFF-LEHMANN vorzüglich geeignet.

W. BUSER

Handbuch der Drogenkunde. Erkennung, Wertbestimmung und Anwendung. Band 3: *Fructus – Ligna*. Von F. BERGER. VIII + 534 Seiten; 245 Abbildungen, davon 134 Originale und 5 Tafeln. Verlag W. Maudrich, Wien/Düsseldorf 1952. Gebunden

Fr. 65.–. – Neben den *Cortices-Flores* (Band 1: *Chimia* 3, 196, 1949) und *Folia* (Band 2: *Chimia* 5, 19, 1951) werden im neuerschienenen dritten Band die «*Fructus und Ligna*» (Früchte und Hölzer), die als Drogen angewendet werden, in sehr genauer und umfassender Art beschrieben. Nach einem kurzen Kapitel über Morphologie, Anatomie und Verbreitung der Früchte folgt die Darstellung von über 80 *Fructus*-Arten mit allen Angaben über Herkunft, Gewinnung, Identifizierungsmerkmalen, Produktionsmengen sowie – was sehr zu schätzen ist – die chemische Zusammensetzung der Wirkstoffe. Im zweiten Teil in gleicher Darstellung sind die Drogen-Hölzer besprochen. Diese Reihe umfaßt 15 Arten. – Besonders hervorzuheben ist das äußerst umfangreiche Literaturverzeichnis mit 1229 Nummern. – Dieser vorliegende Band kann wiederum als vorbildliches Nachschlagewerk für alle Kreise der Wissenschaft und des Handels, die mit der Drogenkunde sich zu beschäftigen haben, gelten.

E. MÄRKI

Die Herkunft der Kunststoffe. Von H. SAECITLING. Verlag Carl Hauser, München 1952. 4 Tafeln DM 3.80. – In einer Sammelmappe werden uns hier eine Einführung, ein Stoffregister und vier Tabellen vorgelegt. Die Aufteilung in die vier Tafeln «Umwandlungsprodukte von Naturstoffen», «Klassische Kondensationsharze», «Polymerisations-Kunststoffe» (nur Vinylharze) und «Neuere Polykondensate und Polyadditionsprodukte» geben eine gute Übersicht der wichtigeren Kunststoffgruppen von den Ausgangsmaterialien bis zu den Verwendungszwecken, Eigenschaften und Handelsnamen der einzelnen Kunststoffe. Das beigegebene Register, das auch die Handelsnamen enthält, ermöglicht es, den Inhalt der Tafeln auf einfache Weise zu erschließen. Das gewählte Normalformat A4 (21 × 29,7 cm) dürfte diese Tabellen ganz besonders als Leitblätter für eine Dokumentensammlung in Briefordnern normaler Größe geeignet machen. Solche Zusammenstellungen wären auch für andere Gebiete sehr begrüßenswert.

CH. SCHWEIZER

Farbwarenkunde. Von H. WULF. 3. Auflage. 320 Seiten. Verlag Rudolf Müller, Köln 1952. Gebunden DM 14.80. – Das Buch ist in der Hauptsache für den Verbraucher und Händler bestimmt und enthält deshalb unter Verzicht auf chemisch-wissenschaftliche Vollständigkeit in konzentrierter, aber übersichtlicher Form lediglich die für die Praxis unbedingt notwendigen Angaben über die Werkstoffe des Malers. Eine Reihe der führenden deutschen Firmen, wie Schmincke (Düsseldorf), Siegle & Cie. (Stuttgart), die Marabu-Werke AG. (Tamm, Württemberg) u. a. m., haben schöne Musterkarten zur Verfügung gestellt. Auch für den Chemiker, der sich in das Gebiet der Körperfarben einarbeiten will, dürfte dieses kleine Werk nützlich sein.

R. WIZINGER

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Chemistry of Carbon Compounds, Vol. I, Part B: Von E. H. RIDD, XVII + S. 779–1462 (1952). Elsevier Publishing Company, Amsterdam. Gebunden £ 5.15.–.

Heterocyclic Compounds. Von R. C. ELDERFIELD. Vol. 3: Polycyclic Derivatives of Pyrrole – Polycyclic Systems with One Nitrogen Common to Both Rings – Pyridine and Related Compounds, VII + 442 Seiten, gebunden S 12.–. Vol. 4: Quinoline, Isoquinoline, and Their Benzo Derivatives, VII + 674 Seiten, gebunden S 17.–. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London, 1952.

Five-Membered Heterocyclic Compounds Containing Nitrogen and Sulfur or Nitrogen, Sulfur and Oxygen (Except Thiazole). Von I. L. BAMBAS. XI + 403 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1952. Gebunden S 14.00.

Advances in Catalysis and Related Subjects. Vol. IV. Von W. G. FRANKENBURG, V. I. KOMAREWSKY und E. K. RIDEAL. XI + 457 Seiten. Academic Press, Inc., New York 1952.

The Fischer-Tropsch and Related Synthesis. Von H. H. STORCH, N. COLUMBIC und R. B. ANDERSON. 610 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London, 1951. Gebunden S 11.25.

The Chemistry of Hydrazine. Von L. F. AUDRIETH und BETTY ACKERSON OGC. 244 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London, 1951. Gebunden S 5.00.

Methods of Vitamin Assay. Herausgegeben von der «Association of Vitamin Assay». Zweite, revidierte Auflage. 301 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1951. Gebunden S 5.50.

Organic Reactions. Vol. VI. Von R. ADAMS. 516 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1951. Gebunden S 8.00.

Preparation of Organic Intermediates. Von D. A. SHIRLEY. 328 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1951. Gebunden S 6.00.

Synthetic Methods of Organic Chemistry. Vol. 5. Von W. THEILHEIMER. 612 Seiten. Verlag S. Karger AG., Basel 1951. Fr. 62.-.

Textbook of Electrochemistry. Von A. F. HOLLEMAN und J. P. WIBAUT. 660 Seiten. Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam 1951. Gebunden f 29.50.

Fertilisers. Methods of Analysis Used in OEEC Countries. 182 pages. Published by the Organisation for European Economic Co-operation, Paris 1952.

Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie. Von H. EWALD und H. HINTENBERGER. 288 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1953. Gebunden DM 25.60.

Statistical Methods for Chemical Experimentation. Von W. L. GORE. 210 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1952. Gebunden S 3.50.

Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 9. Von R. E. KIRK und D. F. OTTNER. XVI + 943 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1952. Gebunden S 30.-.

Extraits Réferate Relazioni

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

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.0... *Der Ursprung der Säulenchromatographie.* T. I. WILLIAMS und H. WEIL, *Experientia* 8, 476 (1952). – Die Säulenchromatographie, deren Einführung bisher allgemein TSCHWERTZ (1903) zugeschrieben wurde, war schon lange vorher bekannt. Ähnliche Trennungen wurden schon ein halbes Jahrhundert früher vorgenommen, wenn auch zu einem anderen Zweck und wahrscheinlich durch noch frühere Versuche angeregt. 1900 bzw. 1901 wurden Analysen von Petroleum mittels der Säulenchromatographie ausgeführt. C. S.

66.0... *Ionenaustauschende Baumwollen.* J. D. GUTHRIE, *Ind. Eng. Chem.* 44, 2187–9 (1952). – Ähnliche ionenaustauschende Eigenschaften wie mit Kunstharzen können auch durch Modifizieren der Baumwolle erhalten werden. So stellt beispielsweise phosphorierte Baumwolle einen ausgesprochenen Kationenaustauscher dar, während Aminieren von Baumwolle einen Anionenaustauscher ergibt. Die möglichen Verwendungsarten dürften auf der besonderen Form dieser Produkte beruhen, denn Fasern, Vorgespinn, Garn oder Gewebe können ihre Form bei der chemischen Behandlung beibehalten. So kann man Filter erhalten, die in einer Operation suspendiertes Material und Ionen entfernen können. Bewegte Bänder können fortlaufend Ionen adsorbieren und am anderen Ende wieder abgeben. Die Baumwollionenaustauscher eignen sich auch zur Entfernung von schwachen Färbungen. Sie ermöglichen ferner die Isolierung von Substanzen aus Pflanzen. Eines der besten Beispiele für die Anwendung solcher Ionenaustauscher im Laboratorium ist die Isolierung von Eiweißstoffen; während die körnigen Harze sich mit dem Präzipitat mischen und deshalb nicht anwendbar sind, können die modifizierten Baumwollgewebe leicht von den ausgefällten Proteinen getrennt werden. Es dürfte wahrscheinlich sein, daß die gleichen chemischen Modifikationen auch auf Zellstoff und Papier anwendbar sind. Auf diese Weise könnte ionenaustauschendes Filterpapier erhalten werden, das in der Papierchromatographie und für andere chemische Trennungen Verwendung finden könnte. C. S.

Allgemeine anorganische Industrien Industries minérales générales

661.56... *Verhinderung des Backungsvorganges bei Ammoniumnitrat und Ammoniumnitrat Sprengstoffen.* J. WHISTONE, *Ind. Eng. Chem.* 11, 2663–7 (1952). Ammoniumnitrat hat be-

kanntlich die unangenehme Eigenschaft, hygroskopisch zu sein und beim Lagern zu festen Klumpen zusammenzubacken. Nach verschiedenen Versuchen mit größeren Mengen (1–10 %) von Überzugsmitteln, welche die Trennung der einzelnen Körner erleichtern sollten, ist es heute gelungen, mit einem Zusatz von weniger als 0.01 % gewisser sulfonierter Farbstoffe (kristallformmodifizierender Magenta-Säure-Farbstoff) oder oberflächenaktiver Verbindungen das Zusammenbacken bei Temperaturen bis über 30°C zu verhindern. Die Explosionsgefahr wird durch diese geringen Zusätze nicht erhöht und andererseits aber auch die Explosionsfähigkeit nicht beeinträchtigt. C. S.

661.63... *Erhöhung der Aufnahmefähigkeit von Superphosphat für Ammoniak.* L. F. ANDRES, *Ind. Eng. Chem.* 44, Nr. 11, 13A (1952). – Durch Zusätze gewisser zwei- und dreiwertiger Metalle, wie Nickel, Eisen, Mangan, Magnesium oder Aluminium, läßt sich die Ammoniakanklagerung an Superphosphat ohne Erhöhung des Verbrauches an Schwefelsäure verdoppeln. C. S.

666.8/9... *Säurefester Beton.* *Tonindustrie-Ztg.* 76, 244 (1952); nach *Neue Zürcher Ztg.* Nr. 2577, 19. 11. 1952. – Bisher verwendete man zum Säurefestmachen von Beton Flußsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure, welche nur eine sehr dünne Oberflächenschicht bilden. Eine Tiefenwirkung erzeugt man durch Behandlung der Betonherzeugnisse in einer luftleer gemachten Druckkammer mit gasförmigem Siliciumtetrafluorid. C. S.

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

661.54... *La fabbricazione di acido cianidrico da metano, ammoniacca ed aria.* U. MAFFEZZONI, *Chim. e Ind.* 34, 460–5 (1952). – Una sintesi diretta con rendimenti sufficientemente elevati e tali da garantire uno sfruttamento economicamente vantaggioso si ottiene secondo la reazione fondamentale



Il metano può essere sostituito da altri idrocarburi gassosi o gassificati. Questa sintesi può dirsi oggi risolta sia facendola avvenire in presenza di aria (reazione esotermica) come pure in assenza (reazione endotermica). Il catalizzatore è di platino depositato su un idoneo supporto. C. S.

661.73... *Züchten von Äthylendiaminatrathkristallen.* L. A. DAUNCEY, *Times Rev. Ind.* 24–7 (1952). – Quarz ist zweifellos das stabilste piezoelektrische Material. Seine Beschaffung in großen Mengen und in gut ausgebildeten Exemplaren ist aber schwierig. Schöne Kristalle in großen Mengen lassen sich da-

gegen aus dem wasserlöslichen Äthylendiamintartrat erhalten. Diese Kristalle sind aber nicht nur wasserlöslich, sondern auch weicher und thermischen Schädigungen mehr ausgesetzt als Quarz. Außerdem wechseln ihre natürlichen Frequenzen mit der Temperatur, so daß sie nicht als Frequenzstandard dienen können wie Quarz. Abgesehen von diesen Nachteilen scheint aber Äthylendiamintartrat namentlich wegen seiner Züchtbarkeit in großen Mengen als Bestandteil elektrischer Apparate von Bedeutung zu werden. C. S.

662.73/.74... Gewinnung wasserlöslicher Polycarboxylsäuren durch Oxydation von Kohle. N. W. FRANKE u. a., Ind. Eng. Chem. 44, 2784-92 (1952). – Nimmt man die Oxydation anstatt durch vollständige Verbrennung bei einer Temperatur von nur 270°C und einem Druck von etwa 70 atü mit reinem Sauerstoff in einem wässrigen alkalischen Medium vor, so erhält man mit 50 % Ausbeute ein Gemisch von wasserlöslichen aromatischen Polycarboxylsäuren, die sich in der Art der Ringstruktur sowie der Anzahl und der Lage der Carboxylgruppen unterscheiden. C. S.

662.75... 2,4-Di-tert-butyl-4-methylphenol als Antioxydationsmittel für Benzin. M. C. K. JONES u. a., Ind. Eng. Chem. 44, 2721-5 (1952). – Ein Zusatz oxydationshemmender Mittel zu Benzin ist schon lange bekannt. Als sehr wirksames Antioxydans in mit Bleitetraäthyl versehenem Flugbenzin und in Bleitetraäthyl allein hat sich das 2,7-Di-tert-butyl-4-methylphenol erwiesen. C. S.

665.51... Petroleumsäuren und -basen. H. L. LOCHTE, Ind. Eng. Chem. 44, 2597-601 (1952). – Sehr geringe Mengen von Säuren und Basen wurden sowohl aus Rohpetroleum als auch aus Erdgas isoliert. Wahrscheinlich besteht zwischen den beiden ein genetischer Zusammenhang. Die sauren Bestandteile bestehen aus einer Mischung von Phenolen sowie aliphatischen und zyklischen Carboxylsäuren. Die Stickstoffverbindungen bestehen bekanntlich zu beinahe gleichen Teilen aus solchen, welche aus den Raffinerieprodukten durch verdünnte Säuren, und solchen, welche auf diese Weise nicht extrahiert werden können. Die sogenannten nichtbasischen Verbindungen enthalten vermutlich Pyrrole und ähnliche Verbindungen, während die basischen Verbindungen alkylierte und substituierte zyklische Pyridine sowie alkylierte Chinoline und wahrscheinlich auch Isochinoline enthalten. C. S.

665.51... Metallverbindungen in Rohpetroleum. CH. G. DODD u. a., Ind. Eng. Chem. 44, 2585-90 (1952). – Man hat im Rohpetroleum auch öllösliche Metallverbindungen gefunden. Es handelt sich wahrscheinlich um Porphyrin-Metall-Chelat-Komplexe oder andere Komplexe mit stickstoffhaltigen Verbindungen von Zink, Kupfer, Nickel, Titan, Calcium, Magnesium, Vanadium und Eisen. Vermutlich haben sie sich bei der biochemischen Zersetzung der organischen Materie gebildet. Freie Porphyrine, Porphyrinringoxydationsprodukte und Protein-Metall-Salze oder -Komplexe können auch vorhanden sein. C. S.

665.51... Zusammensetzung von rohem Schieferöl. G. U. DINNEEN u. a., Ind. Eng. Chem. 44, 2632-5 (1952). – Schieferöl unterscheidet sich nicht nur als eine besondere Klasse vom Petroleum, sondern auch die verschiedenen Provenienzen sind untereinander stark verschieden. Außer durch die Herkunft ist die Zusammensetzung der Schieferöle auch durch die in den Retorten herrschenden Bedingungen beeinflusst. Hauptsächlich durch die Herkunft sind Schwefel- und Stickstoffgehalt bedingt. Auch bei den gewöhnlichen Destillationsbedingungen hängt der Kohlenwasserstoffgehalt von der Herkunft ab. Die Anwendung hoher Destillationstemperaturen ergibt Öle mit höherem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen. C. S.

665.51... Zusammensetzung von Schieferöl. W. E. CADY und H. S. SEELIG, Ind. Eng. Chem. 44, 2636-41 (1952). – Schieferöl kann beispielsweise aus 39 % Kohlenwasserstoffen und 61 %

Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffverbindungen bestehen. Die Kohlenwasserstoffe des untersuchten Öls bestanden zu 6 % aus normalen Paraffinen, zu ebenfalls 6 % aus Olefinen, zu 5 % aus Isoparaffinen und Naphtenen, zu 12 % aus Isoolefinen und Cycloolefinen, zu 4 % aus monozyklischen und zu 6 % aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Nichtkohlenwasserstoffe setzten sich aus 36 % Stickstoff-, 6 % Schwefel- und 19 % Sauerstoffverbindungen zusammen. Die Beseitigung oder Umwandlung der Nichtkohlenwasserstoffe zur Gewinnung eines hochwertigen Petroleumproduktes erfordert eine weitgehende Behandlung, welche bei der üblichen Petroleumraffination nicht notwendig ist. C. S.

665.51... Hochtemperatur-Schieferöl. F. E. BRANTLEY u. a., Ind. Eng. Chem. 44, 2641-6 (1952). – Durch Erhöhen der Destillationstemperatur wird der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen erhöht. Die höchste Ölausbeute erhält man bei etwa 800°C, bei welcher Temperatur das Produkt fast ausschließlich aus aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Schwefel- und Stickstoffprodukten besteht. Bei weiterhin steigender Temperatur nimmt der Gehalt an Benzol und Naphtalin zu, und bei etwa 900°C bilden sie im wesentlichen die einzigen Bestandteile der Naphta- und Leichtgasölfractionen. C. S.

665.52... Houdryflow, katalytisches Kracken. D. B. ARGERN und A. W. HOGG, Sonderdruck aus «World Petroleum 1952, Refinery Annual» 106-9, 146. – Das Houdry-Krackverfahren mit ruhendem Katalysator wurde während des Zweiten Weltkrieges durch das «Thermofor Catalytic Cracking» (TCC)-Verfahren mit beweglichem Katalysator verdrängt. Dabei wird ein Perlkatalysator kontinuierlich mittels Elevator in einen Reaktionsturm eingeschleust. Beim Austritt aus dem Reaktor wird der Katalysator wieder von einem Elevator erfaßt und auf einen Röstturm gebracht, bei dessen Durchrieseln der Katalysator regeneriert wird. Im Jahre 1948 wurde eine Apparatur in Betrieb gebracht, bei welcher Reaktor und Regenerator sich in einer einzigen Konstruktion übergeordnet sind. Dadurch muß der Katalysator nur einmal gehoben werden. Eine weitere Neuerung besteht in der Hebung des Katalysators mit Gas im Reaktor selbst. Dies gestattet, das zu krackende Öl ohne vorherige Verdampfung dem Reaktor zuzuführen. Außerdem ist auf diese Weise das Arbeiten mit jedem beliebigen Öl-Katalysator-Verhältnis möglich. Kürzlich wurden Reaktor und Regenerator sogar in einem einzigen Gefäß vereinigt. C. S.

665.53... Houdryforming, seine Rolle in der Erdölraffination. T. A. BURRIS und H. D. NOEL, Sonderdruck aus «The Petroleum Engineer», Juni 1952. – Als «Houdryforming Process» wird von der Houdry Process Corporation das Hydroform-Verfahren bezeichnet, welches zur katalytischen Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen dient. Obschon ursprünglich nur zur Verbesserung der Oktanzahl bestimmt, wird es heute namentlich zur Herstellung von Toluol im Wirbelschichtverfahren angewendet. Es können aber auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Xylene, auf diese Weise aus minderwertiger Naphta mit niedriger Oktanzahl erhalten werden. Dabei findet auch eine praktisch vollständige Entschwefelung statt. C. S.

665.54... Neueste Fortschritte in der Entwicklung der Houdry-Verfahren für katalytisches Kracken und katalytisches Reformen. M. HOOK, VIIth National Convention for Methane and Petroleum, 21./24. 4. 1952. – Nach dem «Houdryflow Process» zum katalytischen Kracken mit beweglichem Katalysator und dem «Houdryforming Process» zur Gewinnung aromatischer aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird noch der neue «Arosorb Process» beschrieben. Dieser dient zur Abscheidung von Benzol, Toluol, Xylenen und höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Silikagel. Das Verfahren kann außerdem sowohl zur Herstellung aromatischer Lösungsmittel als auch zur Verbesserung der Qualität von Diesel- und Brennölen dienen. C. S.

Tomaten. Die so erzielten Tomaten waren größer und von ausgezeichneter Qualität. C. S.

632... *Anregung des Pflanzenwachstums durch Terramycin.* L. G. NICKELL, Chem. Eng. News 30, 3954 (1952). • Ebenao

wie auf Tiere, können geringe Mengen Antibiotica auf Pflanzen wachstumsfördernd wirken, wie am Beispiel des Terramycins gezeigt wurde. Ein Zusatz von 5 Teilen Terramycin zu 1000000 Teilen Gießwasser zeigte eine deutliche Wirkung. C. S.

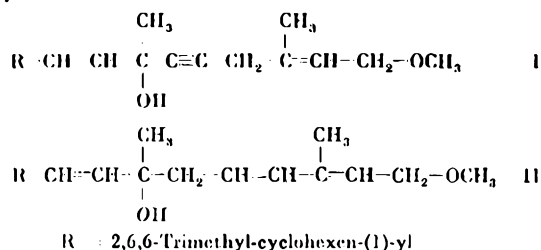
Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Vitamine und verwandte Stoffe

Ortho Pharmaceutical Corporation, New Jersey:

HP 281274 (P 47). Verbindung der Formel II mit Vitamin-A-Eigenschaften. Partielle Hydrierung der Dreifachbindung der Verbindung I, Behandlung des Hydrierungsproduktes mit einem alkalischen Stoff und Dehydratisierung:



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

HP 282879 (50). Vitamin-A-Acetat. Man läßt auf in einem Halogenkohlenwasserstoff mit großem Dipolmoment (z. B. Chloroform) gelösten 1,6-Diacetoxy-3,7-dimethyl-9-[2',6',6'-trimethyl-cyclohexen-(1)-yl]-nonatrien-(2,4,7) ohne Erwärmen Halogenwasserstoff einwirken und spaltet durch Behandlung mit Wasser Halogenwasserstoff ab.

Merck & Co., Inc., Rahway:

HP 282217 (P 47). Herstellung von Thiaminsalzen mit Hilfe von mit dem gewünschten Anion beladenen Anionenaustauschharzen.

American Cyanamid Company, New York:

HP 282220 (P 48). 9,10-Dimethyl-pteroylglutaminsäure; Folsäure-Antagonist. Man läßt 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin, 2,2,3-Trihalogen-butyraldehyd und p-Methylamino-benzoylglutaminsäure aufeinander einwirken.

Les Usines Chimiques des Laboratoires Français, Paris:

HP 284617 (P 48). Glukoside von 4-Alkyl- oder 4-Arylskuletin; Vitamin-P-Wirkung. Man blockiert die eine der beiden Hydroxylgruppen des substituierten Skuletins, läßt einen acetylierten Zucker einwirken, entacetyliert und setzt die blockierte Hydroxylgruppe wieder frei.

2. Hormone und verwandte Stoffe

Merck & Co., Inc., Rahway:

HP 281896 (P 47). Oxydation von 17-20-Cyan-pregnen-Verbindungen zu den entsprechenden 17-Oxy-20-keto-pregnen-Verbindungen; man erhält dabei ausschließlich die 17 α -Oxy-Verbindungen, also diejenigen mit der den natürlichen Nebennierenhormonen entsprechenden Konfiguration (Synthese von Cortison und ähnlichen Stoffen).

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 281897 (48). 2,2-Dimethyl-3-(6'-methoxy-naphtyl-2')-pentanol-1; östrogen wirksam. Reduktion entsprechend substituierter Valeriansäurederivate.

3. Chemotherapeutika, Antiparasitika

a) Chloramphenicol

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

HP 282878 (50). Umsetzung von D-1-(p-Nitro-phenyl)-2-amino-1,3-propandiol mit einem Dichloracetimidoäther und hydrolytische Aufspaltung des erhaltenen Gemisches von Oxazolidininderivaten.

HP 283587 (50). Man kondensiert D-(+)-threo- β -Phenyl-serin-äthylester mit Acetimidäthyläther zum D-(+)-threo-2-Methyl-4-carbäthoxy-5-phenyl-oxazolin, reduziert mit Lithiumaluminium-

hydrid die Carbäthoxy- zur Oxymethylgruppe, hydrolysiert sauer zum D-(+)-threo-1-Phenyl-2-amino-1,3-propandiol, behandelt mit Dichloressigsäuremethylester, acetyliert das gebildete D-(+)-threo-1-Phenyl-2-dichloracetamido-1,3-propandiol, nitriert und versieft.

b) Thiosemicarbazone

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

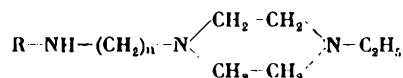
HP 283242 (P 49). Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Amino-benzalthiosemicarbazone erhältliche Phosphorverbindungen.

HP 283579 (49). p-Acetylaminobenzalthiosemicarbazone. Umsetzung von p-Acetylaminobenzaldehyd mit dem Thiosemicarbazone eines Ketons.

c) Malariamittel

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

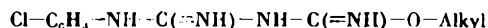
HP 283241 (P 49). Piperazinderivate der Formel



worin R den 7-Chlor-chinolyl-(4)- oder den 3-Chlor-7-methoxy-acridyl-(9)-Rest und n 2 oder 3 bedeutet.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 283584 (P 49). N₁-p-Chlor-phenyl-N₅-isopropyl-biguanid. Umsetzung von Isopropylamin mit einem O-Alkyl-guanylscharnstoff der Formel



Nathan Lincoln Drake und John O'Neill Van Hook, College Park (USA):

HP 284615 (P 46). Phosphat des 6-Methoxy-8-(5'-isopropylaminopentylamino)-chinolins. Man setzt 6-Methoxy-8-amino-chinolin mit einem Hydrohalogenid eines 1-Halogen-5-isopropylaminopentans um und läßt Phosphorsäure einwirken.

d) Mittel gegen Filariose

American Cyanamid Company, New York:

HP 282541 (P 48). 1-Carbäthoxy-4-methyl-piperazin. Einwirkung von Formaldehyd auf 1-Carbäthoxy-piperazin in Gegenwart von Zink und einer Mineralsäure.

Henri Morren, Forest-Bruxelles:

HP 284619 (P 48). 1-Methyl-piperazin-4-carbonsäure-diäthylamid. Einwirkung von Diäthylamin auf 1-Methyl-piperazin-4-carbonsäurechlorid.

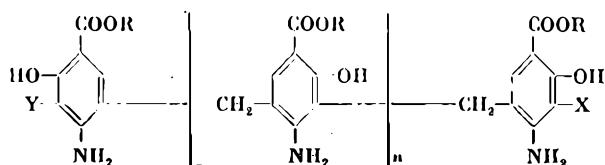
e) Verschiedene

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

HP 281279 (50). 3-Capronyl-6-pentyl-2,3-dihydropyran-2,4-dion; bakterizid und gärungshemmend. Durch Erhitzen eines Capronyl-essigsäurealkylesters in Gegenwart eines basischen Katalysators.

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 281600 (50). Verbindungen der Formel



X, Y = H oder Oxymethyl; R = H oder Alkyl; n = 0, 1, 2, 3 usw. bis ca. 20; tuberkulostatisch wirksam.

Dr. Walter Julius Freud, Elwood, Melbourne:

HP 282221 (P 48). Stilben-4-arsensäure. Man läßt diazotierte p-Arsanilsäure auf eine Lösung von Zimtsäure in Aceton, worin Natriumacetat suspendiert ist, einwirken.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 283581 und **283589** (49). α -Aryl- β,β,β -trichloräthanale, die im Arylrest durch Alkyl und Halogen substituiert sind; Wurmmittel. FRIEDEL-CRAFTS-Kondensation von Chloral mit der entsprechenden aromatischen Verbindung; oder Anlagerung von Chloroform an einen aromatischen Aldehyd; oder Reduktion des entsprechenden Trichloracetophenons; oder Überführung einer durch zwei (verschiedene) Halogenatome und einen Alkylrest substituierten aromatischen Verbindung in das entsprechende organische Magnesiumhalogenid und Kondensation mit Chloral.

4. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

a) Spasmolytika, Analgetika, Lokalanästhetika, Exzitantia

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.:

HP 281278 (P 48). 1-Phenyl-2-amino-propan; ein «Weckamin». Man verestert Hydrozintalkohol mit einer Fettsäure, erhitzt den Ester, bis er in Fettsäure und ein Gemisch von Phenylpropenen zerfällt, behandelt dieses Gemisch mit Chlorwasserstoff, läßt auf die gebildeten Phenylchlorpropane Ammoniak einwirken und isoliert aus dem Amingemisch das 1-Phenyl-2-amino-propan in Form des schwerlöslichen Sulfats.

American Cyanamid Company, New York:

HP 281898 (P 47). 1-Methyl-4-(pyridyl-2')-piperazin; Analgetikum und Spasmolytikum. Aus 1-Methyl-piperazin und 2-Halogen-pyridin.

HP 282215 (P 46). 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-piperidinopropanol-1; Spasmolytikum. Aus Piperidinopropiophenon und einem Cyclohexylmagnesiumhalogenid.

Luxema Société Anonyme, Luxembourg:

HP 281899 (P 48). Äthylester der α -Äthyl- α -diäthylaminomethyl- β -(p-amino-benzoyloxy)-buttersäure; Lokalanästhetikum. Man läßt auf α -Äthyl-acetessigsäure-äthylester Diäthylamin und Formaldehyd einwirken, reduziert im erhaltenen α -Äthyl- α -diäthylaminomethyl-acetessigester die Ketogruppe zur Oxygruppe, kondensiert mit p-Nitro-benzoylchlorid und reduziert die Nitro- zur Aminogruppe.

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

HP 281901 (50). Tropasäure-N-methyl-N- β -picolyl-amid; Spasmolytikum. Man setzt Acetyltropasäurechlorid mit Methyl- β -picolylamin um und entacetyliert das Kondensationsprodukt.

b) Vegetatives Nervensystem

Nopco Chemical Company, Harrison (USA):

HP 280973 (P 47). Arecolin. Man methyliert Bis-(β -cyan-äthyl)-amin, wandelt das Bis-(β -cyan-äthyl)-methylamin durch Behandlung mit Methanol in die Dicarhomethoxy-Verbindung um, zyklisiert, reduziert das gebildete 1-Methyl-3-carbomethoxy-4-piperidin zum entsprechenden 4-Oxy-piperidin und spaltet Wasser ab.

Schering Corporation, Bloomfield (USA):

HP 282219 (P 47). Verbindungen der Formel $\text{Py}-\text{CH}(\text{R}_2)-\text{CH}_2-\text{R}_1$, worin Py = Pyridyl, R_1 = ein Dialkylamino-Rest, R_2 = Aryl und n = 1 bis 5; Antihistaminika und Antianaphylaktika. Durch Hydrolyse und Decarboxylierung aus $\text{PY}-\text{C}(\text{CN}, \text{R}_2)-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_1$.

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

HP 282543 (P 49). Dialkylphosphate und Dialkyl- bzw. Alkylarylphosphonate von m-Dimethylamino-phenol. Anticholinesterase-Wirkung. Umsetzung von Alkaliderivaten des m-Dimethylamino-phenols mit Dialkylphosphorsäurehalogeniden oder mit Alkyl- bzw. Arylphosphonsäure-alkylester-halogeniden.

Luxema Société Anonyme, Luxembourg:

HP 283239 (P 48). 1-Phenyl-2-(methyl- β -camphersulfonyl-amino)-propanol-(1); ähnliche Wirkung wie Ephedrin, aber weniger toxisch. Einwirkung eines β -Camphersulfonylhalogenids auf 1-Phenyl-2-methylamino-propanol-(1).

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 283586 (47). 2-[N,N-Di-(p-oxy-phenyl)-aminomethyl]-imidazolin; Sympathikolytikum.

HP 284620 (47). 2-[N-(p-Methyl-phenyl)-N-(m'-oxy-phenyl)-aminomethyl]-imidazolin; Sympathikolytikum. Umsetzung von N-(p-Methyl-phenyl)-N-(m'-oxy-phenyl)-aminoessigsäure oder eines Derivates derselben mit Äthylendiamin.

HP 284212 (49). N,N,N',N',3-Pentamethyl-N,N'-diäthyl-3-azapentan-1,5-diammonium-dibromid; blockiert die Funktion der Ganglien. Methylierung von 3-Aza-pentan-1,5-diamin mit Formaldehyd und Ameisensäure und Quaternisierung mit Äthylbromid.

The Wellcome Foundation Limited, London:

HP 284618 (P 48). 1-Methyl-4-benzhydryl-piperazine, die in den aromatischen Resten durch Methyl, Chlor bzw. Brom substituiert sind. Antihistaminika.

5. Blutkreislauf

Spofa, Vereinigte Pharmazeutische Werke, Nationalunternehmen, Prag:

HP 280975 (P 49). 3,3'-Bis-(4-oxy-cumarinyl)-aceton; koagulationshemmend. Umsetzung von 4-Oxy-cumarin mit Isonitrosoaceton.

HP 283583 (P 49). 2-Benzhydrylmethyl- und -äthylimidazolin; Wirkung auf den Blutdruck, außerdem Antihistamin-, spasmolytische und analgetische Wirkung. Kondensation von β,β -Diphenyl-propionitril bzw. γ,γ -Diphenyl-buttersäurenitril mit dem Äthylendiaminsalz der p-Toluolsulfonsäure.

Paul Ballner-Rüedi, Liestal:

HP 284072 (50). 3,4-Dimethyl-5-phenyl-2-iminothiazolidin; regt den Blutkreislauf an. Durch Erwärmen von 1-Phenyl-1-rhodan-2-methylamino-propan-hydrochlorid in Lösung.

6. Diuretika

Johann Max Danner und Dr. Werner Zerweck, Frankfurt a. M.-Fechenheim:

HP 282875 (49). Komplexverbindungen aus basisch substituierten Purinderivaten und Anlagerungsprodukten von Quecksilbersalzen an Purinderivate mit ungesättigten Seitenketten.

Alexis-Jean-Marie Mousalli, André Soubiran und Pierre Chabrier, Paris:

HP 284616 (P 48). 1,3-Dimethyl-7-diäthylaminoäthylxanthin-jodmethylat.

7. Schilddrüse

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 281595 (48). 4-Oxy-5-jod-6-n-propyl-pyrimidyl-(2)-mercapto-essigsäure. Durch Jodierung.

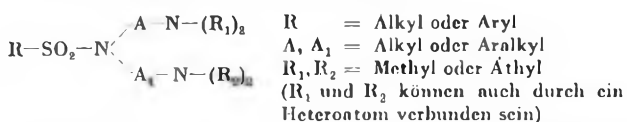
The Chemical Foundation, Incorporated, New York:

HP 283912 (P 48). 5-Jod-2-thiouracil. Durch Abspaltung des Alkyl- oder Aralkylrests aus einem 5-Jod-2-alkyl- bzw. -2-aralkylthiouracil.

8. Verschiedenes und Arzneimittel, über deren spezifische Wirksamkeit keine Angaben vorliegen

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

HP 281602 (P 47). Sulfonamide der Formel



Behandlung traumatischer oder hämorrhagischer Schockzustände.

Luxema Société Anonyme, Luxembourg:

HP 282216 (P 47). Lithium-Hexamethyletetramin-Doppelsalz der Kamphersäure.

Spofa, Vereinigte Pharmazeutische Werke, Nationalunternehmen, Prag:

HP 283915 (P 49). Amidin der β,β -Diphenyl-propionsäure. Einwirkung von Ammoniak auf β,β -Diphenylpropion-iminoäthylätherhydrochlorid.

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

HP 284213/4 (P 49). 1-Benzhydryl-3-acetyl-harnstoff. Kondensation von Benzhydrylharnstoff mit Acetylchlorid oder von Acetyl-harnstoff mit Benzhydrol.

W. NEMMELER

**Aus der Arbeit am Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie
zum hundertsten Todestage von Leopold Gmelin
13. April 1853**

Von Prof. Dr. E. H. ERICH PIETSCH, Clausthal



Abb. 1. LEOPOLD GMELIN (1778 bis 1853) nach einem Gemälde
VON SCHILFSINGER aus dem Jahre 1826

Durch sein im November 1772 bei dem *Secrétaire perpétuel* der *Académie française* hinterlegtes Schreiben (*pli cacheté*) und seine Veröffentlichung vom Jahre 1774 hat LAVOISIER die entscheidende Wende in der Chemie heraufgeführt. Damit vollzog er für die Chemie den gleichen Entwicklungsunbruch, den zwei Jahrhunderte vorher KEPLER für seine Wissenschaft ausgelöst hatte: das exakte Experiment mit der «*magnifique balance construite avec les précautions particulières par Chemin, ajusteur de la Monnaie*» wird durch LAVOISIER und damit für die Chemie aller kommenden Zeiten entscheidend und verbindlich – damit vorwiegend spekulative Entwicklungstendenzen, wie sie noch in der phlogistischen Periode ihren Ausdruck gefunden hatten, endgültig

unterbindend. LAVOISIER vermochte diesen machtvollen Aufschwung auszulösen, wenngleich er selbst auch nur noch kurze Zeit wegweisend an ihm teilnehmen konnte: die Eigengesetzlichkeit revolutionärer Zeiten hinderte ihn am persönlichen Fortwirken. Am 19. Floréal des Jahres II (8. Mai 1794) wird das Schicksal dieses Großen im Bereich des Geistes durch den Präsidenten des Revolutionstribunals, COFFINHAL, mit der anmaßenden und selbstsicheren Geste jener, auch heute nicht ausgestorbenen Spezies von Menschen bestimmt: «*La République n'a point besoin de savants, la justice suivra son cours.*»

Die zu wissenschaftlicher Exaktheit hingeführte, nun dem unbestechlichen Experiment gehorchende Chemie

folgt aber, ungestört durch den Spruch der gegen ihren Initiator ausgesprochen wurde, der ihr eingepprägten Eigengesetzlichkeit. Erkenntnisse reihen sich in kühner und reicher Fülle aneinander. Mit dieser Entwicklung eng verknüpft kommt es zu den notwendigen und vielfältigen Sammlungsbestrebungen hinsichtlich des neu gewonnenen Erfahrungsgutes. Neben dem fundamentalen, noch (1789) aus der Feder LAVOISIERS stammenden Werk *Traité élémentaire de Chymie présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes* seien als wesentlich genannt die Schriften von FOURCROY (1801, zehn Bände), GREN und KLAPROTH (1806/07). Dazu tritt, beginnend mit dem Jahre 1808, das mehrbändige Lehrbuch des zu souveräner Meisterschaft auf dem Gebiet der Chemie aufgestiegenen Schweden BERZELIUS (1. Auflage 1808/18 in schwedischer Sprache; 2. Auflage, die 1817 in Stockholm zu erscheinen beginnt, wird durch FRIEDRICH WÖHLER 1825 in deutscher Sprache vorgelegt).

Aus all den Bemühungen um die dokumentarische Erfassung und Fixierung des chemischen Erkenntnisstandes jener Jahre und Jahrzehnte ragt aber immer deutlicher das Werk jenes Mannes heraus, der 1814 als Heidelberger Extraordinarius nach Paris geht, um dort lernend mit den ersten Chemikern seiner Zeit zusammenzutreffen, um dann, ab 1817, nach seiner Rückkehr nach Heidelberg (1815), nunmehr als Ordinarius für Chemie, seinen für die Chemie einmaligen Weg mit all der hohen und unerbittlichen Konsequenz seiner schwäbischen Familie bis zu seinem Tode im Jahre 1853, vor nunmehr hundert Jahren, zu gehen: LEOPOLD GMELIN (s. Abb. 1).

Ist es nach BERZELIUS die Aufgabe des Lehrbuches, den Lernenden stufenweise zu führen und damit die Dinge in ihrer Abhängigkeit voneinander zu entwickeln und aufzubauen, so besteht nach LEOPOLD GMELIN die Aufgabe des von ihm konzipierten Werkes darin, restlos und objektiv den gesamtchemischen Wissensstand zu erfassen. Das aber ist die Aufgabe des *Handbuches*. GMELIN sieht in jenen Jahren außergewöhnlich schöpferischer Bewegtheit für die Chemie vor allem die Fülle der ungeordneten Tatbestände, die innerhalb der antiphlogistischen, d. h. nach-LAVOISIERSchen Zeit noch nicht diejenige umfassende und ordnende Wertung und Systematik erfahren hatten, die bei der ständig stärker andrängenden Vielfalt des experimentellen Tatsachenmaterials zu einer, wie sich in den kommenden Jahren immer deutlicher zeigen sollte, vordringlichen Aufgabe für die Chemie werden sollte. Daß er sich dieser Aufgabe mit so nachhaltigem, ja einmaligem Erfolge unterziehen konnte, und daß er damit zugleich einen über seinen Tod hinaus fortwirkenden grundsätzlichen Typus für die Dokumentation auf dem Gebiet der Chemie schaffen durfte, hat seine tiefe, aber zugleich natürliche Begründung darin, daß in ihm altes und in der Vergangenheit immer wieder aufbrechendes Erbgut seiner Familie in verdichteter Form Gestalt nehmen konnte. Es ist reizvoll, die Wege der weit verzweigten und geistig bedeut-

samen Familie GMELIN zu verfolgen und an ihnen deutlich werden zu lassen¹, wie es kommt, daß LEOPOLD GMELIN gleichsam zum LINNÉ für seine Wissenschaft werden konnte, werden mußte: das chemische Wissen seiner Zeit zu bewahren, zu formen und in systematischer Aufbereitung weiterzugeben.

Der zweibändigen, noch als *Handbuch der theoretischen Chemie* bezeichneten ersten Auflage des Jahres 1817/1819 folgten weitere Auflagen in rascher Folge, so die ständig wachsende Bedeutung dieses informatorischen Quellenwerkes für das Gebiet der gesamten Chemie deutlich werden lassend. Man darf wohl sagen, daß die Zukunft des GMELINSchen Buches gesichert war, als BERZELIUS im Brief vom 15. Juli 1830 an ihn über die 3. Auflage schreibt: «Seitdem wir Ihre Handbuch haben, ist es keine Kunst mehr, ein gelehrter Chemiker zu sein, denn jedermann, der sich es verschafft ist gleich, wenn er es benutzen will, an niveau der Wissenschaft.» Die mit der 4. Auflage vollzogene und in der Vorrede auseinandergesetzte Ausweitung des Planes ist über diese Auflage hinaus für den Grundcharakter des Werkes, man darf wohl sagen bis heute, von Bedeutung geworden: «Noch mehr als bei den früheren Auflagen habe ich danach gestrebt, alle Thatsachen soweit sie des Vertrauens würdig erscheinen, mit sorgfältiger Angabe der Beobachtungen und Quellen möglichst genau und vollständig, doch in gedrängtester Kürze in ein systematisches Ganzes zu verschmelzen, welches nicht nur zur gründlichen Erlernung unserer heutigen Chemie diene, sondern auch durch seinen Inhalt sowohl, als durch das Verweisen auf die Originalabhandlungen Anfragen über einzelne Gegenstände genügend zu beantworten vermöge. Zugleich habe ich es für angemessen gehalten, die wichtigsten Punkte der pharmazeutischen, technischen und analytischen Chemie vollständiger als in den früheren Auflagen in den Bereich dieses Werkes zu ziehen, um ihm dadurch eine allgemeinere Brauchbarkeit zu erteilen. Diese Erweiterung veranlaßte die Änderung des Titels *Handbuch der theoretischen Chemie* in *Handbuch der Chemie*.»

Mit dieser 4. Auflage tritt das Werk zugleich aber auch in seine erste Entwicklungskrise ein: die Phänomenfreudigkeit jener Jahre ist so groß, der Fortschrittsdrang so stark, daß die Fülle der Fakten, die nun vom anorganischen und organischen Zweig der Chemie her andringen, sich nicht mehr von einem Menschen einfangen lassen wollen, daß ein Einzelner selbst bei Bereitstellung aller persönlichen Kräfte – GMELIN kennt kaum noch einen Briefwechsel mit der Familie – nicht Schritt zu halten vermag mit eben dieser Entwicklung. So bringt die 4. Auflage letztmalig aus der Feder GMELINS selbst neben der Darlegung der Fakten der anorganischen Chemie diejenigen für den Bereich der organischen Chemie, die von nun an durch FRIEDRICH BEILSTEIN in

¹ Leopold Gmelin, – der Mensch, sein Werk und seine Zeit, von ERICH PIETSCH mit E. BEYER, in: Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 5/33 A (1939).

eigene handbuchmäßige Bearbeitung genommen werden sollte. GMELIN muß nun in KRAUT und LIST erste Mitarbeiter hinzuziehen, denen er die Bearbeitung des anorganischen Teiles in der 5. Auflage überträgt, worüber er im Vorwort zu dieser Auflage wie folgt berichtet: «Obgleich nun die über Erwarten günstige Aufnahme, welche diese vierte Ausgabe gefunden hat, und die ehrenvolle Auszeichnung, welche mir sowohl in den veröffentlichten Beurtheilungen der achtungswerthesten Fachgenossen, als auch dadurch zu Theil geworden ist, daß die ehrenwerte CAVENDISH-Society von derselben eine schön ausgestattete und mit Nachträgen von Dr. WATTS versehene englische Übersetzung veranstaltete – es mir zur Pflicht und zu einer erfreulichen Aufgabe machen würde, der jetzt nöthig gewordenen fünften Ausgabe mit gleichem Eifer und erneuter Sorgfalt meine Kräfte zu widmen, so könnte dies doch nur dann möglich werden, wenn ich auf unbestimmte Zeit der weiteren Bearbeitung des organischen Theiles entsagte, deren kaum zu bewältigender Umfang, auch jetzt noch, nachdem bereits alle Vorarbeiten bis zum Schluß beendet sind, doch eine erneute Beschäftigung mit der ersten Hälfte durchaus als unausführbar erscheinen läßt. Da ich jedoch der Vollendung des ganzen Werkes unbedingt eine größere Wichtigkeit beilegen muß, als der neuen Bearbeitung eines Theiles, so habe ich es vorgezogen, die unterdessen nöthig gewordene Ergänzung dieser ersten Hälfte des Handbuches jüngeren Kräften zu überlassen, um mich desto ungestörter der Fortsetzung des noch unvollendeten Theils widmen zu können.» Damit wird das GMELINSche Werk ab 1852 endgültig zum *Handbuch der anorganischen Chemie*.

Während die 6. Auflage nach seinem Tode noch von einigen wenigen Bearbeitern, gleichsam in nebenamtlicher Tätigkeit, bewältigt werden konnte, zeigt es sich bereits bei der 7. Auflage, daß dieser Bearbeitungsweise in mehrfachem Sinne, trotz aller Bemühungen, letzter Erfolg versagt bleiben mußte. Die bereits für die Wende zum 20. Jahrhundert erstaunliche Fülle des Schrifttums ließ die einzelnen Bearbeiter nicht mehr nachkommen, führte überdies zu einer erheblichen Unübersichtlichkeit in der Gesamtplanung. Es erwies sich praktisch nicht mehr als möglich, bei einer größeren Anzahl räumlich weit auseinander wohnender Bearbeiter die für dieses Standardwerk erforderliche gleichartige Gestaltung und Auswertung des Stoffes zu gewährleisten, für sämtliche Arbeitsbereiche Überschneidungen bzw. Auslassungen im Sachlichen zu vermeiden. Nicht zuletzt aber war der Zeitpunkt gekommen, nun die durch VAN'T HOFF, OSTWALD, ARRHENIUS, NERNST, TAMMANN ausgelöste physikalisch-chemische Forschungsrichtung zu berücksichtigen. Sie war es letzten Endes, die nicht nur einen neuen Wendepunkt in der Chemie bedeutete, sondern ihn zugleich auch in der Entwicklung und Gestaltung des Handbuches erzwang: es war nun nicht mehr damit getan, die phänomenologische Seite der Vorgänge und stofflichen Gegebenheiten zu beschreiben. Es war viel-

mehr notwendig geworden, zugleich nach den inneren Bedingtheiten eben dieser Wechselwirkungen zwischen den Stoffen, ihrem Aufbau und Verhalten zu fragen. Das aber machte eine Neuwertung des gesamten Schrifttums, rückblickend bis zum Beginn der klassischen Periode der Chemie, also letztlich bis zu der durch LAVOISIER ausgelösten Entwicklungsperiode, erforderlich.

Mit der sogenannten 8. Auflage des Handbuches tritt diese grundsätzliche Wandlung in Erscheinung: die Deutsche Chemische Gesellschaft beschloß (1921) neben dem bereits bestehenden hauptamtlichen Arbeitskreis zur Herausgabe des BEILSTEIN-Handbuches der organischen Chemie eine entsprechende Arbeitsgemeinschaft zur hauptamtlichen Bearbeitung des GMELIN-Handbuches der anorganischen Chemie zu konstituieren, dessen erster Band 1924 erschien. Die Aufgabe, die einem vorerst kleinen Kreise von Chemikern übertragen wurde, bestand also darin, den gesamten Wissensstand auf dem Gebiet der anorganischen Chemie und der dazu gehörigen Grenzgebiete in dem bereits gekennzeichneten Sinne noch einmal, und zwar unabhängig von den bisher erschienenen Auflagen des Handbuches, nach den Originalen des Schrifttums zu bearbeiten und die Ergebnisse unter Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Denkweise nach dem nunmehr geltenden Erkenntnisstand darzulegen. Dabei blieb die Arbeitsweise an die Grundforderung LEOPOLD GMELINS gebunden: archivarisches erschöpfend das Schrifttum zu berücksichtigen und dabei zugleich kritisch den geltenden Stand der Erfahrungen darzulegen. Aus diesem Grunde wurde der Name LEOPOLD GMELIN im Handbuch in Pietät erhalten und sein Lebenswort zugleich maßgeblich für die Arbeitsgesinnung des neuen GMELIN-Kreises: ins Innere dringen, nach Wahrheit ringen.

Der GMELIN-Arbeitskreis, der unter der Leitung von Prof. Dr. R. I. MEYER, des bekannten und erfolgreichen Erforschers der Seltenen Erden, mit einer für die Größe der Aufgabe unzureichenden Anzahl von Mitarbeitern seine Tätigkeit aufgenommen hatte, wurde durch die Initiative des Mitschöpfers der I. G., CARL BOSCH, 1935 wesentlich erweitert, seine Gesamtleitung zu diesem Zeitpunkt Dr. E. PIETSCH übertragen, der seit 1925 als Mitarbeiter, seit 1927 als stellvertretender Leiter dem Arbeitskreis zugehört.

Der deutsche Zusammenbruch des Jahres 1945 brachte auch die Auflösung des Arbeitskreises in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin. Es gelang jedoch, bereits wenige Monate danach, die durch das Geschehen jenes Jahres verstreuten Mitarbeiter wieder zu sammeln und ab 1946 die eigentlichen Handbucharbeiten, nunmehr als Institut innerhalb der Kaiser-WILHELM-Gesellschaft und nach deren Umgründung in der MAX-PLANCK-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, wieder aufzunehmen. In Zusammenarbeit mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker gibt nun das GMELIN-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der MAX-

PLANCK-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften das GMELIN-Handbuch mit Sitz in der kleinen Hochschulstadt Clausthal-Zellerfeld (Westdeutschland) heraus.

Die anorganische Chemie hat seit den Zeiten eines BERZELIUS, FARADAY und MENDELEJEV über MOISSAN, OSTWALD, CURIE, NERNST, SODDY, BOHR, MOSELEY, RUTHERFORD, V. M. GOLDSCHMIDT, DEBYE, HABER, BOSCH bis zu HAHN und SEABORG maßgebliche Strukturänderungen erfahren. Sie ist nicht mehr präparativ, analytisch oder technologisch als ein in sich abgeschlossenes Ganzes zu begreifen, sie hat vielmehr durch die Erkenntnisse auf den verschiedenartigsten Gebieten der experimentellen und theoretischen Physik ein völlig neues Antlitz erhalten, das beispielsweise ARNOLD EUCKEN dazu veranlaßte, sein Lehrbuch der Physikalischen Chemie in einer späteren Auflage als Lehrbuch der Chemischen Physik zu bezeichnen. Dieser Tatsache mußte bei der Neubearbeitung des GMELIN-Handbuches voll Rechnung getragen werden, sollte dieses Werk seine Aufgabe als Fundament für zukünftige Arbeiten sowohl auf dem Gebiet der Forschung als auch der technischen Entwicklung erfüllen. Es erwies sich demzufolge als erforderlich, die Grenzgebiete zur anorganischen Chemie in die Bearbeitung des Handbuches einzubeziehen, ohne damit den Schwerpunkt aus der Berichterstattung für die anorganische Chemie heraus zu verlagern. Abgesehen von den Bereichen der anorganischen Chemie und der physikalischen Chemie gehören demnach folgende Randgebiete zum Arbeitsbereich des GMELIN-Handbuches:

Analytische Chemie
Kolloidchemie
Elektrochemie
Korrosion und Passivität
Chemie des heterogenen Gleichgewichts
Chemische Technologie
Mineralogie
Kristallographie
Geologie und Lagerstättenkunde
Geochemie
Aufbereitungskunde
Wirtschaftschemie
Metallurgie
Metallographie
Eisen und Stahl
Nichteisenmetalle
Leichtmetalle
Experimentelle Physik, und zwar Kern- und Atomphysik, Radioaktivität, mechanische, thermische, optische, elektrische und magnetische Eigenschaften der Materie
Geschichte der Chemie

In Abb. 2 ist die Hauptgliederung für die im GMELIN-Handbuch berücksichtigten Arbeitsgebiete in Prozenten ausgewiesen.

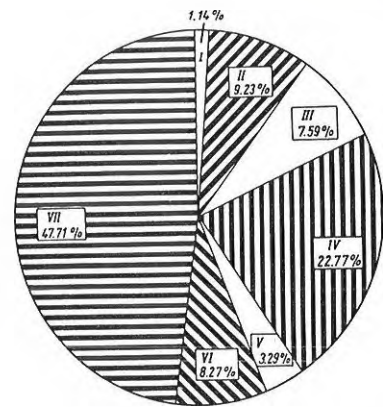


Abb. 2. Hauptarbeitsgebiete des GMELIN-Handbuches
I Geschichte – II Vorkommen – III Technologie-Metallurgie
IV Physik – V Elektrochemie – VI Legierungen – VII Chemie

Die Anordnung des Stoffes, also der chemischen Elemente und der chemischen Verbindungen, soweit sie nicht in den Arbeitsbereich des BEILSTEIN-Handbuches der organischen Chemie gehören, erfolgt nach dem sogenannten «GMELIN-Prinzip der letzten Stelle», dessen Verfahrensweise durch Abb. 3 ausgewiesen wird. Hier-

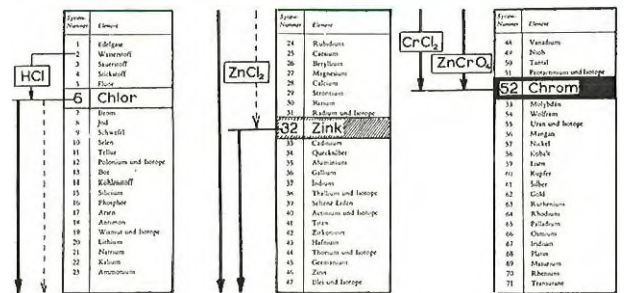


Abb. 3. GMELIN-Systematik für Elemente und Verbindungen

nach sind die Elemente und Verbindungen nach einer vom Periodischen System abweichenden Weise angeordnet, die wesentlich dadurch charakterisiert ist, daß die Anionenbildner vor den Kationen stehen. Dadurch wird erreicht, daß bei jeder System-Nummer die charakteristischen Verbindungen eben dieses Elementes beschrieben werden können. So enthält der Band für das Element mit der System-Nummer n sämtliche Verbindungen und Kombinationen dieses Elementes mit allen in der Tabelle davor stehenden Elementen 1 bis $(n-1)$. Die System-Nummer 59 «Eisen» enthält demzufolge also alle bekannten Kombinationen mit dem Element 1 «Edelgas» bis 58 «Kobalt». Die gesuchte Verbindung oder Kombination steht also jeweils im Band des Partners mit der höchsten System-Nummer, z. B. Fe_2O_3 in der System-Nummer 59 «Eisen» und nicht in der System-Nummer 3 «Sauerstoff». Andererseits findet sich Pt_3Fe nicht in der System-Nummer 59 «Eisen» sondern in der System-Nummer 60 «Platin». Besteht eine Verbindung aus drei oder mehr

Elementen, so ist sie innerhalb des Bandes mit der höchst beteiligten System-Nummer bei dem Partner mit der nächst niedrigen System-Nummer zu finden, z. B. Rubidiumchlorbromid im Band Rubidium (System-Nummer 24) unter «Rubidium und Brom», die Rubidiumbromjodide unter «Rubidium und Jod».

Nach der Währungsreform 1948, die das Institut in eine erhebliche wirtschaftliche Krise gebracht hatte und an deren Überwindung, abgesehen von einer Gemeinschaftsleistung der Institute der MAX-PLANCK-Gesellschaft, die deutsche chemische Industrie und nicht zuletzt die American Chemical Society teilgenommen hatten, fand eine Überprüfung des weiteren Arbeitsprogramms des Handbuches zwischen der Institutsleitung, dem GMELIN-Kuratorium und dem Wissenschaftlichen Beirat des Instituts statt. Die gefaßten Beschlüsse wurden dahingehend festgelegt, daß die *Abschlußarbeiten an der 8. Auflage* im Rahmen eines mit 1950 beginnenden 10- bis 15-Jahresprogramms durchzuführen seien. Hierbei wurde als einheitlicher Literaturschlußtermin für diese Auflage der 1. Januar 1950 festgelegt. Innerhalb dieses Programms sind die bereits früher erschienenen System-Nummern durch Ergänzungsbände auf diesen Zeitpunkt heraufzuziehen, so daß nach Abschluß aller Arbeiten die gesamte 8. Auflage das Schrifttum des GMELIN-Arbeitsbereiches für die Zeitspanne etwa von der Mitte des 18. Jahrhunderts bis zu Beginn des Jahres 1950 enthalten wird. Für die noch ab 1950 zu schreibenden Bände sind 1500 bis maximal 2000 Druckbogen vorgesehen, wobei der Anteil für die Ergänzungsbände mit etwa 700 Druckbogen bemessen ist. Es sei in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen, daß allein für die Ergänzungsbände im Sacharchiv des Instituts rund 400000 Einzelliteraturangaben vorliegen, die zu bearbeiten bleiben.

Bis zum Beginn des Jahres 1953 sind von der 8. Auflage des GMELIN-Handbuches 26762 Druckseiten herausgebracht worden, zu denen 8850 Druckseiten der sogenannten GMELIN-Patentsammlung hinzukommen, durch

die textlich im Hinblick auf die Patentliteratur, vor allem für Metall-Legierungen, eine erhebliche Entlastung des eigentlichen Handbuches herbeigeführt wird. Abb. 4 weist den Stand der Arbeiten an der 8. Auflage aus. Seit 1951 ist die Bearbeitung auch der Ergänzungsbände in Angriff genommen worden, wofür besondere ERP-Mittel bereitgestellt werden konnten. Inzwischen vergriffene bzw. durch Kriegseinwirkungen nicht mehr verfügbare Handbuch-Teile werden seit 1952 auf photomechanischem Wege in drucktechnisch gleichwertiger Weise hergestellt und damit wieder zur Verfügung der Interessenten gebracht.

Für die Bearbeitung des Handbuches steht ein Stab hauptamtlich angestellter Mitarbeiter zur Verfügung, dessen prozentische Aufgliederung auf ihre Arbeitsbereiche durch Abb. 5 und 6 gegeben wird. Es be-

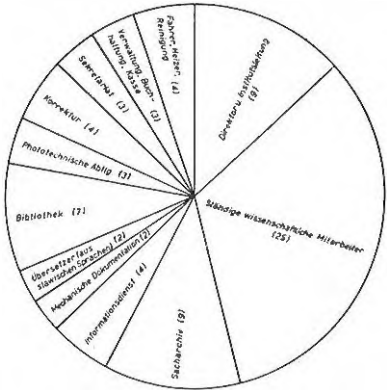


Abb. 5. Mitarbeiterstand in sachlicher Gliederung: Gesamt
() = Anzahl der Mitarbeiter

darf keiner besonderen Erwähnung, daß die wissenschaftlichen Mitarbeiter die eigentlichen Träger der Arbeit am Handbuch sind. Dabei ist Sorge dafür getragen, daß sämtliche Arbeitsbereiche des Handbuches durch Mitarbeiter mit jeweils besonderen fachlichen Kenntnissen vertreten sind: jeder Mitarbeiter verfügt über ein oder mehrere Spezialgebiete hinsichtlich seiner Tätigkeit am Handbuch. Die Stärke der Arbeitsgemein-

Periodisches System der Elemente																	
Periode	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII	Gruppe IX	Gruppe X	Gruppe XI	Gruppe XII	Gruppe XIII	Gruppe XIV	Gruppe XV	Gruppe XVI	Gruppe XVII
1	1 H 1.008																2 He 4.003
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012		5 B 10.81	6 C 12.00	7 N 14.007	8 O 16.00	9 F 18.998									10 Ne 20.18
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31		13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45									18 Ar 39.94
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71							36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42							54 Xe 131.3
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.91	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	90 Th [232]	91 Pa [231]	92 U [238]	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Ah [252]	100 Ct [259]			
Legend: ☐ Element erschienen ☐ Element in Bearbeitung																	

Abb. 4. Periodisches System der Elemente:
Stand der Arbeiten am GMELIN-Handbuch

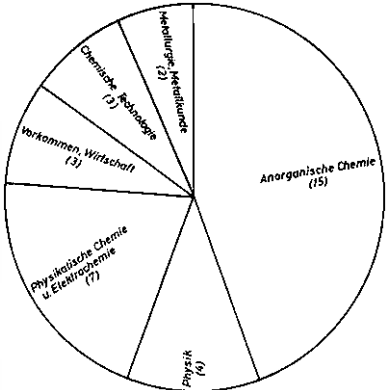


Abb. 6. Mitarbeiterstand in sachlicher Gliederung:
Wissenschaftliche Mitarbeiter
() = Anzahl der Mitarbeiter

schaft beruht darin, daß die Mitarbeiter im Institutsgebäude hauptamtlich tätig sind, daß sie unter entscheidender steuernder Mitwirkung der ihnen vorgeordneten Redakteure bzw. Abteilungsleiter durch regelmäßige Gespräche die Bereiche der einzelnen Handbuch-Kapitel sachlich gegeneinander abstimmen, so daß es zu keinerlei Überlappungen oder Auslassungen in der Berichterstattung kommt. Das mit allen Kräften angestrebte Ziel besteht darin, das Handbuch gleichsam aus einem Guß zu gestalten, so daß der einzelne Mitarbeiter dienend gegenüber der großen Idee des Werkes zurückzutreten hat. Abb. 6 läßt erkennen, daß jeder einzelne wissenschaftliche Mitarbeiter immer wieder für den gleichen Arbeitsbereich eingesetzt wird, um so zu besonders urteilskräftigen und quantitativ hohen Leistungen für das Handbuch zu gelangen.

Eine der Hauptaufgaben der Institutsplanung und -lenkung besteht darin, dem wissenschaftlichen Mitarbeiter als dem geistigen Mittelpunkt der Institutsarbeit und damit zugleich dem wirtschaftlich kostspieligsten Teil des Institutsganzen (der Gehaltssatz beträgt mehr als 70% des Gesamtetats) eine Arbeitsmöglichkeit zu schaffen, in der er sich völlig seinem Literaturstudium, dessen vergleichender Auswertung und der schöpferischen Manuskriptgestaltung zuwenden kann, ohne durch irgendwelche Hilfsarbeiten abgelenkt zu werden. Als solche wären zu nennen: Sammeln und Zusammenstellen des zu bearbeitenden Literaturmaterials, Beschaffung der Bücher bzw. Photokopien und Mikrofilme, technische Vorbereitung des Manuskripts zur Drucklegung bzw. technisches Korrekturlesen der Druckfahnen und Umbrüche. Der sehr erhebliche und vorwiegend durch Subventionen ausbalancierte Etat des Instituts macht es erforderlich, die Leistung des Einzelnen sowie des Instituts als Ganzes laufend zu überwachen und immer wieder zu überprüfen. Es mag an sich vielleicht sonderbar anmuten, daß die geistige, letzten Endes im Manuskript ihren Ausdruck findende Leistung des wissenschaftlichen Mitarbeiters eine Überwachung und nicht nur sachliche sondern zugleich auch mengenmäßige Wertung erfährt. Es erscheint aber unabdingbar notwendig, auch die durch Druckbogen auszuweisende Leistung der Mitarbeiter wertend gegen den Etatbedarf des Instituts zu stellen, um nach besten Kräften auch den Anforderungen zu genügen, die von der wirtschaftlichen Seite her an die Institutsführung zu stellen sind.

Als *Hilfsabteilungen* im Sinne der angestrebten Leistungssteigerung der wissenschaftlichen Mitarbeiter haben zu gelten:

1. die Institutsbibliothek,
2. das Sacharchiv,
3. die phototechnische Abteilung,
4. die Abteilung für technische Vorbereitung der Manuskripte und für Korrekturwesen.

Die Aufgabe der *Institutsbibliothek* ist seit Wiederaufnahme der Institutsarbeiten 1946 in Clausthal gegenüber

der davor liegenden Zeit sehr wesentlich durch den Substanzverlust der deutschen Bibliotheken durch Kriegseinwirkung erschwert. Etwa 15 bis 20% des für die Handbucharbeit erforderlichen Schrifttums sind durch deutsche Bibliotheken nicht mehr zu erhalten. Dazu kommt, daß der Zeitschriften- bzw. Buchbedarf nicht mehr durch eine oder wenige Bibliotheken (vor dem Kriege durch die ausgezeichnete Fachbibliothek der Deutschen Chemischen Gesellschaft sowie die Preussische Staatsbibliothek) gedeckt werden kann. Da das Institut infolge eigener Verluste in jenen Jahren nur über eine kleine Präsenzbibliothek verfügt, steht die Durchführung des Leihverkehrs im Vordergrund der Arbeiten. Durch die Schaffung eines eigenen Zentralkatalogs mit eingehenden Nachweisungen der Standorte für die einschlägigen Zeitschriften (Zuordnung von Einzelbänden zu Bibliotheken, bei derzeitig 41 873 Eintragungen, und einen Leihverkehr (die GMELIN-Bibliothek ist dem öffentlichen Leihverkehr angeschlossen) mit derzeitig 162 fremden Bibliotheken kann der Buchbedarf zu über 90% gedeckt werden. Dazu tritt die Beschaffung von Filmen und Photokopien von deutschen, aber, sehr wesentlich, auch von ausländischen Stellen. Diese den eigenen Bedürfnissen entsprechend aufgebaute Organisation erlaubt es dem Institut auch heute wieder, seiner stets erfüllten Forderung zu genügen: das im Handbuch verarbeitete Schrifttum in den Originalen einzusehen. Eine wesentliche Unterstützung, insbesondere auch im Hinblick auf die Bereitstellung von ausländischem Schrifttum, bedeutet der seit 1948 in den USA tätige Sonderbeauftragte des Instituts, durch den eine intensive Verknüpfung des GMELIN-Instituts mit den ausländischen Interessenten am Handbuch herbeigeführt wird.

Das Sacharchiv. Die Aufgabe dieser Abteilung besteht darin, laufend eine möglichst geschlossene archivarische Sammlung des für die GMELIN-Arbeit erforderlichen Schrifttums durchzuführen, es nach dem weitgehend untergliederten GMELIN-Sachschlüssel aufzubereiten und in Form von Archivkarten der unmittelbaren Benutzung durch die Mitarbeiter zuzuführen. Aufgabe des wissenschaftlichen Mitarbeiters ist es dann, an Hand dieser Archivunterlagen, die er jeweils für die ihm zur Bearbeitung übertragenen Kapitel des Handbuches ausgehändigt erhält, in das Studium des Originalschrifttums einzutreten. Die einzelnen Archivkarten (s. Abb. 7) werden auf verschiedenem Wege erarbeitet:

- a) durch unmittelbare Auswertung der wesentlichen in- und ausländischen Originalzeitschriften,
- b) durch Auswertung der einschlägigen Referatenorgane,
- c) durch Auswertung von Sonderzeitschriften für Spezialgebiete,
- d) durch Auswertung von Sonderdrucken, die dem Institut laufend aus verschiedenen Ländern zu-

1952

Ne Atomkern, Kernumwandlung durch Deuteronen,
Isotopie, ^{20}Ne , ^{27}Ne , Energieniveaus

Na Atomkern, Bildung von Kernen durch erzwungene
Kernreaktion,
Isotopie, ^{23}Na , Energieniveaus

Magnetic analysis of the $\text{Mg}^{24}d,p\text{Mg}^{24}$, $\text{Mg}^{24}d,p\text{Mg}^{25}$, and $\text{Mg}^{24}d,p\text{Na}^{23}$ reactions. P. M. Endt, J. W. Haefliger, and D. M. Van Patter (Massachusetts Inst. Technol., Cambridge). *Phys. Rev.* 86, 518 (22.1952). Targets of Mg^{24} enriched in Mg^{24} and Mg^{25} were bombarded by 1.8 m.e.v. deuterons. Proton and α -groups observed at 90° to the incident beam were studied with a high-resolution magnetic spectrograph. Eleven proton groups were assigned to the $\text{Mg}^{24}d,p\text{Mg}^{24}$ reaction; two proton groups were assigned to the $\text{Mg}^{24}d,p\text{Mg}^{25}$ reaction; and 5 α -groups were attributed to the $\text{Mg}^{24}d,p\text{Na}^{23}$ reaction. The Q -values for the ground-state transitions are 8.880 ± 0.010 , 4.207 ± 0.006 , and 7.019 ± 0.013 m.e.v., resp. Level excitations were measured: Mg^{24} , 1.825, 2.972, 3.669, 4.053, 4.840, 4.924, 5.271, 5.522, 5.962, 6.142 m.e.v.; Mg^{25} , 0.087 m.e.v.; Na^{23} , 0.43, 2.07 m.e.v.

C.A. 1252 7891

ORIG.

Abb. 7

Beispiel einer GMELIN-Archivkarte

gehen und, insbesondere für seltenes Schrifttum, eine wertvolle Ergänzung darstellen,

- c) durch Berücksichtigung sachlicher Einzelheiten aus ernsthaften Firmenschriften,
- f) durch Heranziehung der nicht regulär erscheinenden sogenannten «underground»- bzw. «unpublished»-Literatur.

Die Arbeiten am Archiv werden über den für den Abschluß der 8. Auflage verbindlichen Literaturstand vom 1. Januar 1950 hinaus laufend fortgeführt. Die mengenmäßige Entwicklung der Archivbestände ist aus Abb. 8 erkennbar: die Archiv-Abteilung verfügt derzeit über 1 000 391 Einzelkarten.

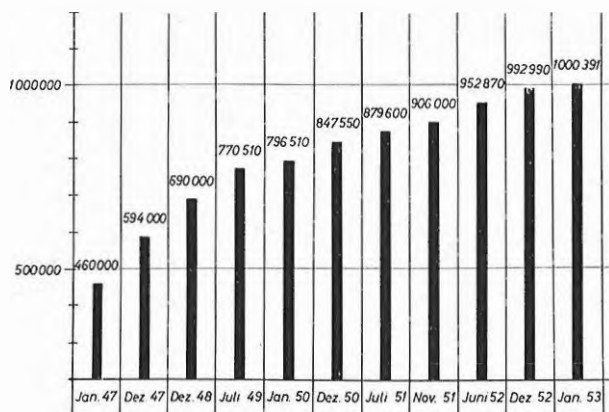


Abb. 8. Zahlenmäßige Entwicklung der Archivbestände

Die phototechnische Abteilung. In einer eigenen phototechnischen Abteilung, deren Ausbau apparatmäßig wesentlich durch ERP-Mittel und deutsche Industrie-spenden ermöglicht worden ist, werden die für den Institutsbedarf erforderlichen Photokopien und Mikrofilme hergestellt. Zur Ergänzung der eigenen Bibliotheksbestände ist der Aufbau eines Mikrofilm-Archivs auf

9×12 cm Planfilm bei 9 bis 32 Buchseiten je Planfilm im Gange. Die Benutzung von Planfilm für Lesezwecke ist nach den gemachten Erfahrungen günstiger als die von Rollfilm.

Die Korrektur-Abteilung. Nachdem die Manuskripte von den wissenschaftlichen Mitarbeitern fertiggestellt, von den Fachredakteuren durchgearbeitet und von dem für eine bestimmte System-Nummer beauftragten leitenden Redakteur sorgfältig aufeinander abgestimmt worden sind, werden sie in einer eigenen Arbeitsgruppe nach formalen Gesichtspunkten bearbeitet. Hierfür liegt ein besonderer sogenannter GMELIN-Kodex zugrunde, der die einheitliche Verwendung von Abkürzungen für Fachwörter, Zeitschriften (derzeitig etwa 2500 registrierte und durch Abkürzungen festgelegte Zeitschriften), von Symbolen und Formelzeichen regelt. Es ist das Ziel, das Handbuch nicht nur hinsichtlich der fachlichen Einzeldaten sondern auch im Hinblick auf die formale Gestaltung einheitlich zu bearbeiten.

In dieser Arbeitsgruppe erfolgt anschließend die Übertragung der Manuskripte der Mitarbeiter in den Schreibmaschinensatz, mit dem das vom Institut als druckreif erklärte Manuskript praktisch bereit zur eigentlichen Drucklegung ist. Die von der Druckerei beim Institut eingehenden Druckfahnen und Umbrüche werden wiederum von der Korrekturgruppe mit dem Manuskript technisch verglichen und hierauf von den betreffenden wissenschaftlichen Mitarbeitern bzw. den Redakteuren und der Institutsleitung noch einmal sachlich durchgearbeitet, ehe das endgültige «Imprimatur» erteilt wird.

Die ausgedruckten und broschierten bzw. gebundenen Exemplare der einzelnen Lieferungen werden über den Verlag Chemie, Weinheim, in den Buchhandel gebracht.

Der GMELIN-Informationsdienst. Die immer machtvoller andrängende Fülle des wissenschaftlichen und technischen Schrifttums macht es in zunehmenden Maße unmöglich, daß ein Handbuch mit dem Publikationsfortgang Schritt zu halten vermag. Das aber bedeutet, daß zu einem bestimmten Zeitpunkt nur jeweils wenige Bände des Handbuches, mit BERZELIUS zu sprechen, «an niveau der Wissenschaft» sind, daß eine Reihe von bereits früher erschienenen Bänden gegenüber dem letzten Erkenntnisstand zeitlich zurückliegt, daß wieder andere Bände in der 8. Auflage noch nicht erschienen sind, also gleichfalls für eine Information hinsichtlich der geltenden Erfahrung nicht bereitstehen. Um diesem offensichtlichen Übelstand zu begegnen, ist seit etwa 1951 an den Ausbau der Archivabteilung herangegangen worden, mit dem Ziel, einen eigenen GMELIN-Informationsdienst aufzubauen, durch den die GMELIN-Berichterstattung weitgehend zeitunabhängig gemacht wird.

Der GMELIN-Informationsdienst stellt – nunmehr als eigene Abteilung innerhalb des Instituts – auf Wunsch für bestimmte Fragestellungen aus dem gesamten GME-

LIN-Arbeitsbereich das Schrifttum zur Verfügung, das zeitlich nach dem Abschlußtermin einer bestimmten Lieferung bzw. für eine noch nicht herausgebrachte Handbuchlieferung bis zum jeweiligen Zeitpunkt erschienen ist. Über die Beantwortung von Einzelfragen hinaus gibt der Informationsdienst für vom Interessenten bestimmte Arbeitsbereiche regelmäßige Auskünfte. Die Lieferung dieses Schrifttums erfolgt in Form von Archivkarten (s. Abb. 7), auf denen in Vereinbarung mit der American Chemical Society das jeweilige Referat der betreffenden Arbeit aus den Chemical Abstracts aufgebracht wird², sofern die Berichterstattung durch den Informationsdienst, die im wesentlichen nach den Originalen erfolgt, nicht rascher läuft als das Erscheinen der Referate. Die Lieferung der Archivkarten erfolgt auf normalen DIN-A 6- bzw. DIN-A 5-Karteikarten, bzw. auf Wunsch auf DIN-A 5-Randlochkarten. Für die Erteilung der Informationen sind Kostensätze festgelegt, die die finanzielle Bilanzierung dieser Abteilung gestatten.

Die Entwicklungsarbeiten zur mechanischen Selektion auf dem Gebiet der Dokumentation. Der gewaltige und aus Abb. 9 und 10 erkennbare Anstieg des Schrifttums

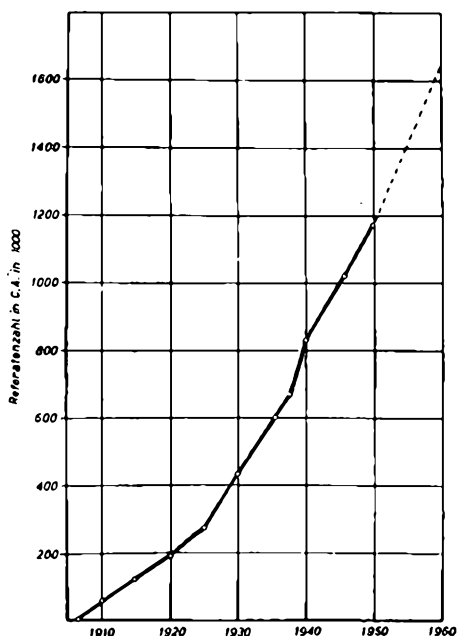


Abb. 9. Anstieg der Referatenzahl in den Chemical Abstracts

machte es erforderlich, verantwortliche Überlegungen dahingehend anzustellen, ob es möglich ist, nach Abschluß der 8. Auflage in der gleichen klassischen Form die Arbeiten am Handbuch im Sinne einer 9. Auflage fortzuführen. Die 1947 aufgenommenen Arbeiten zu dieser Frage haben inzwischen zur Ausarbeitung von

² Chem. Eng. News 30, Nr. 46 (November 17, 1952): «GMELIN-Information Service» by ALDEN EMERY.

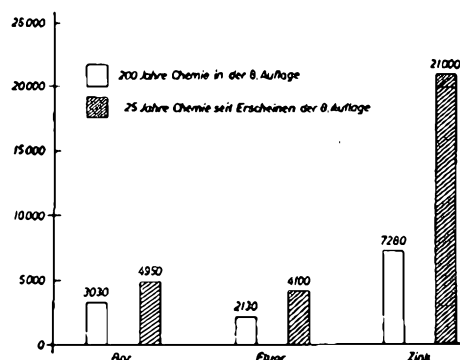


Abb. 10. Vergleich der in der 8. Auflage verarbeiteten bzw. inzwischen veröffentlichten Schrifttumsmengen für drei GMELIN-Bände

zwei Wegen geführt, die nachstehend kurz dargelegt seien³.

Unter Benutzung der in den USA vorliegenden Erfahrungen an der MCBEE- bzw. KEYSORT-Karte ist die DIN-A 5-Randlochkarte mit 209 Löchern ausgebildet worden⁴, die entweder manuell mittels einzelner Suchnadeln oder mechanisch mittels des am Institut entwickelten Mehrfach-Sortiergeräts 209 auf Sachverhalte hin befragt werden kann. Wesentlich für jegliches Verfahren zur mechanischen Selektion ist dabei die Aufstellung sorgfältig erarbeiteter Sachschlüssel für die einzelnen Arbeitsbereiche. Die Schlüsselarbeiten, die eine eindeutige Koordination bzw. Subordination von Begriffen bedingen, konnten am Institut im wesentlichen abgeschlossen werden. Die Drucklegung der Schlüssellisten mit etwa 1350 Einzelbegriffen für den Gesamtbereich der GMELIN-Arbeit ist im Gange. In diesem Zusammenhange seien die am Institut laufenden Bemühungen um eine Konkordanz zwischen DK-Schlüssel und GMELIN-Schlüssel erwähnt.

Ein Beispiel für die Ausgestaltung der DIN-A 5-Randlochkarte im GMELIN-Arbeitsbereich gibt Abb. 11. Diese Randlochkarte wird nun zum selbstverständlichen Ar-

³ Zur Frage der mechanischen Selektion auf dem Gebiet der Dokumentation vgl. u. a. E. PIETSCH:

Neue Methoden zur Erfassung des exakten Wissens in Naturwissenschaft und Technik. – Zur Krisis auf dem Gebiet der Dokumentation des wissenschaftlichen und technischen Schrifttums. Nachrichten für Dokumentation 2, 38/44, Heft 2 (1951).

Future Possibilities of Applying Mechanized Methods to Scientific and Technical Literature, Part IV in: CASEY/PERRY, Punched Cards – Their Applications to Science and Industry. New York 1951, S. 423/55.

Wie ist eine große Dokumentationsstelle für die Fachgebiete der Naturwissenschaften aufzubauen? – Die Lochkarte in der Dokumentation. Nachrichten für Dokumentation 2, 116/24, Heft 4 (1951).

Mechanisierte Dokumentation – ein Weg zur Ökonomie geistigen Schaffens. Die Umschau, Heft 17 (1952).

Jahresbericht 1952 über die Arbeiten des Ausschusses zur Mechanisierung der Dokumentation in der Deutschen Gesellschaft für Dokumentation. Nachrichten für Dokumentation 3, Heft 4 (1952).

Mechanisierte Dokumentation – ihre Bedeutung für die Ökonomie der geistigen Arbeit. Nachrichten für Dokumentation 3, Heft 1 (1952).

⁴ Vgl. DIN-Mitteilungen 31, 247/50 (1952).

beitsinstrument der einzelnen Mitarbeiter bei der Bewältigung der ihnen zugewiesenen Handbuch-Beiträge, die häufig die Bearbeitung von 1000 bis 4000 Einzelliteraturstellen erfordern, die bereits im primären Arbeitsstadium der Literaturdurchsicht zu sehr erheblichen und – nach dem «klassischen Verfahren» – unübersichtlichen Stößen von Auszügen führt. Werden diese Auszüge aber auf Randlochkarten angefertigt und die gewünschten, die spätere Einordnung herbeiführenden Begriffe durch Auflochung bestimmter Löcher an den Kartenrändern vermerkt, so ist mit diesen Kartenstößen, die keinerlei systematische Einordnung erfordern, bereits eine unmittelbare und leicht überblickbare Auswerthbarkeit bei der Manuskriptabfassung gewährleistet. Durch die Sortiergeschwindigkeit von etwa 10000 bis 20000 Karten je Stunde ist hiermit recht weitgehend die Forderung nach höherer Arbeitsökonomie im Bereich des Geistigen erfüllt.

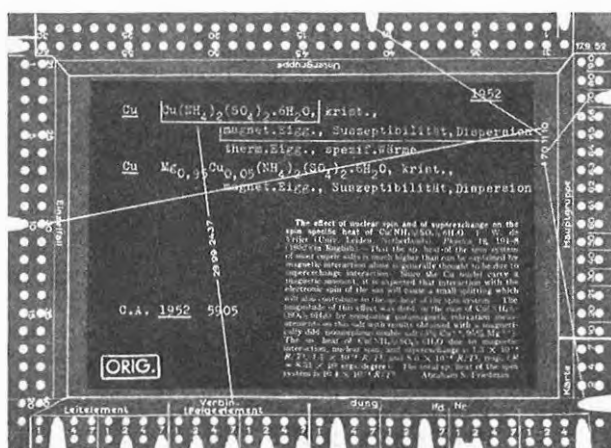


Abb. 11

Die DIN-A5-Randlochkarte in der GMELIN-Dokumentation

Neben dieser, für Archivbestände bis zu etwa 50000 Einzelkarten sich anbietenden Dokumentationsmethodik mittels Randlochkarte tritt für das Zentralarchiv mit seiner wesentlich höheren Kartenanzahl die vollmaschinell bedienbare Lochkarte, die es gestattet, mit den Maschinen-Aggregaten etwa der IBM, wie Locher, Lochprüfer, Sortiermaschine, Tabelliermaschine, Kartenmischer, die anfallenden Dokumentationsaufgaben so rasch in der Antwort zu erledigen, daß damit die

durch die Literaturfülle bedingte Krise als behebbare zu bezeichnen ist. An die Stelle der klassischen Archivkarte tritt nunmehr die IBM-Ziffernkarte und -Verbundkarte gemäß Abb. 12.

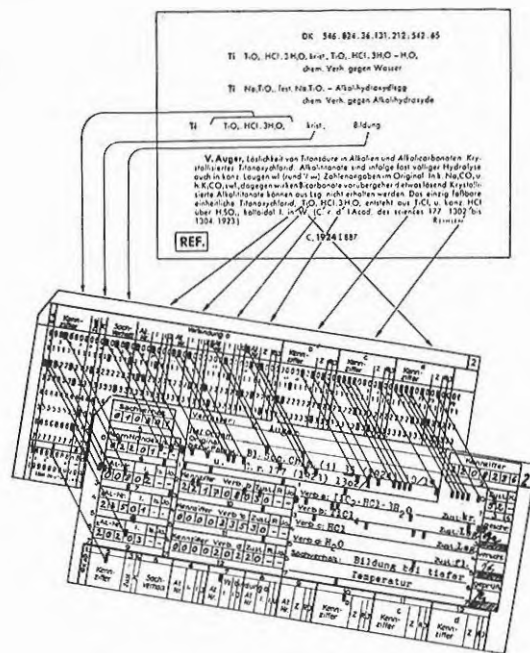


Abb. 12. Die vollmaschinell bedienbare Lochkarte in der Dokumentation

Dargestellt mit IBM-Lochkarten im GMELIN-Dokumentationsverfahren

Neuere Entwicklungsarbeiten am Institut haben dahin geführt, daß das gesamte Material an chemischen Elementen, Verbindungen und deren Sachverhalten seine Aufnahme in einer Substanzkarte bzw. in einer Sachverhaltskarte vom Typ der *marc-sensing*-Karte findet, für die der Vorgang der Lochung und Lochprüfung durch den des Zeichenlochs ersetzt wird. Damit scheint, vom Blickpunkt der derzeitigen maschinellen Entwicklung her gesehen, die einfachste und zugleich schlüssige Form für die GMELIN-Dokumentation erreicht zu sein. Durch erneute Bereitstellung von ERP-Mitteln werden die Archivbestände mit Stichtag 1. Januar 1950 in die Form dieser Karte gebracht werden, die ein Befragen der Kartenbestände nach den verschiedensten Gesichtspunkten und Kombinationen ermöglicht.

Chronique Chronik Cronaca

Dr. ing., Dr. h. c. J. E. BRANDENBERGER, Pfäffikon-Zürich der Erfinder des Cellophans, feierte am 19. Oktober 1952 seinen 80. Geburtstag.

Dr. MAX STOLL, Leiter der Versuchslaboratorien der Firma Firmenich & Cie., Genf, erhielt für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Riechstoffindustrie den FRITSCH-Preis der American Chemical Society.

Eine *Kautschuk-Ausstellung* wird vom 24. April bis 6. Mai in Zürich stattfinden. Sie soll ein Bild des Schaffens der schweizerischen Kautschukindustrie und einen Überblick über Herkunft und Verarbeitung von Rohkautschuk ergeben. Sie wird vom Internationalen Kautschukbüro, Sektion Schweiz, in Zusammenarbeit mit der schweizerischen Kautschukindustrie organisiert.

Le II^e Salon de la Chimie ouvrira ses portes le 18 juin 1953. Ses visiteurs y trouveront un ensemble de réalisations industrielles, de matériaux, d'instruments de laboratoire, d'appareils de contrôle et de fabrication de produits chimiques de toute nature jamais encore présenté en France. Les halles, d'une superficie totale de plus de 27000 m² – quatre fois celle du Salon de 1951 – abriteront les exposants répartis en cinq groupes principaux. Groupe A: Laboratoire, Optique, Mesure, Contrôle. Groupe B: Génie chimique, Appareillage général et Appareillage spécialisé. Groupe C: Matières premières, Produits purs, Produits industriels. Groupe D: Organisation, Documentation, Prévention, Sécurité, Hygiène. Groupe E: Industrie des Plastiques. Elaboré sous les auspices de la Société de Chimie Industrielle considéré comme l'une des manifestations maîtresses du Rassemblement Européen des Arts Chimiques 1953, le II^e Salon de la Chimie, englobant notamment la VIII^e Exposition de Matériel de Laboratoire et d'Appareils de Contrôle industriel et complété par une Exposition des Plastiques, sera pour ses visiteurs l'occasion de puiser à leurs sources mêmes la documentation la plus complète et la plus actuelle, les plus

fertiles enseignements et de nouer enfin, dans une ambiance éminemment favorable aux contacts, des relations utiles au développement de leurs activités. Tous renseignements complémentaires seront obtenus au Secrétariat Général du Salon: 28, rue Saint-Dominique, Paris 7^e.

Eine *internationale Erfinder-Tagung auf Kautschukgebiet* beabsichtigt die Rubber-Stichting in ihrem Gebäude in Delft zu veranstalten, um Erfindern auf Kautschukgebiet Gelegenheit zu geben, ihre Neuheit im Kreise von Fachleuten vorzuführen. Diese Tagung soll voraussichtlich im Jahre 1953, und zwar womöglich im Anschluß an eine andere Veranstaltung der Rubber-Stichting, erfolgen, bei welcher die Kautschukindustrie von ganz Europa vertreten sein wird. Auskunft erteilt das Internationale Kautschukbüro (Sektion Schweiz), Tödistraße 9, Zürich 2.

L'Organisation Européenne de Coopération Economique (O. E. C. E.) se propose d'étudier les mesures préventives contre la pollution de l'eau et de l'air. Les méthodes utilisées aux Etats-Unis pour combattre la pollution de l'air et de l'eau par les résidus de l'industrie chimiques seront étudiées par un groupe d'experts et de techniciens européens si la proposition présentée par le Comité des Produits Chimiques de l'Organisation Européenne de Coopération Economique soulève suffisamment d'intérêt. Le Comité est convaincu qu'une étude des solutions données à ce problème par les Etats-Unis présenterait pour l'industrie chimique européenne une utilité indéniable. Il a donc entrepris une enquête auprès des gouvernements membres de l'O. E. C. E. et des Centres Nationaux de Productivité, afin de déterminer s'ils appuieraient l'envoi d'une mission de ce genre. Le Comité espère que les particuliers et les entreprises qui s'intéressent à la question et estiment qu'ils pourraient utilement en discuter avec leurs collègues américains se mettront immédiatement en rapport avec les Centres de Productivité de leur pays. Dès que l'O. E. C. E. aura reçu les réponses demandées, elle organisera des réunions pour mettre au point le programme de la mission, provisoirement prévue pour l'automne 1953.

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

Neue Mitglieder

Börnstein Hans Dr., viale Officina 17, Bellinzona
Burger Markus, Chemiker, Schloßstr., Burg AG
Burgherr Kaspar Dr., Bodio TI
Fischler Frank Dr., St. Albanstr. 9, Pratteln
Guyer Hans Dr., Hornbergstr. 17, Schaffhausen
Hellhammer Dieter, stud. chem., Pourtalesstr. 99, Muri BE
Kron Alfreda Paula, cand. rer. nat.,
c/o Foyer St. Elisabeth, 6 Rue du Botzet, Fribourg
Kuhn W. Prof. Dr., Rüttemeyerstr. 62, Basel
Meyer Hans Dr., Obsthaldenstr. 99, Zürich 46
Müller Albert, dipl. Chem., Römerstr. 48, Winterthur
Müller Hanspeter, stud. chem., Eichhornstr. 41, Basel
Schmid Rolf, dipl. Ing.-Chem., Sihlstr. 33, Zürich 1

Senn Otto Dr., Zinnhagweg 1, Arlesheim
Sticher Josef, dipl. Ing.-Chem., Bergstr. 159, Zürich 32
Studer M. Dr., Kastanienbaum LU
de Tribolet Pierre, dipl. Ing., Asylstr. 4, Zürich
Uhlig Max Dr., c/o Dr. Schaerer AG., Bühlstr. 45, Zürich
Weiß-Corradi Ernst, dipl. Chem., Wattwil SG
Willi Alfred Dr., Dübendorfstr. 442, Zürich 51
Zopf Franz, dipl. Chem., Sectalstr. 20, Emmenbrücke LU

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

Elektrizitätsversorgung der stromintensiven chemischen Industrie und Metallurgie

Am 4. und 5. November 1952 führte der Energiewirtschaftliche Arbeitskreis an der Technischen Hochschule Karlsruhe eine Diskussionsversammlung über dieses Thema durch¹. Die gut gelungene Veranstaltung wurde von Fachleuten aus fast allen Ländern des westlichen Europas besucht. Nachfolgend soll, so weit es der Rahmen dieser Veröffentlichung erlaubt, das Wesentliche jedes Vortrags zusammengefaßt werden. In den Vorträgen des ersten Tages formulierten Chemiker und Metallurgen die Probleme von ihrer Ebene aus, versuchten die zukünftige Entwicklung zu skizzieren und sprachen Wünsche an die Adresse der Elektro- und Maschineningenieure aus. Der zweite Tag war den Lösungen gewidmet, die die Bedürfnisse der chemischen und metallurgischen Industrie sowohl in technischer als auch in wirtschaftlicher Hinsicht befriedigen. Daß Wünsche oft nicht auf der ganzen Linie erfüllt werden können, dürfte bei der Vielfältigkeit des Zusammenspiels von Erzeugnis, Verfahren, Apparat und Energieform selbstverständlich sein.

F. A. HENGLEIN (Karlsruhe), *Chemische Industrie sowie Metallurgie und Elektrizitätswirtschaft*

Die theoretischen Grundlagen der Elektrochemie und -thermie wurden schon im letzten Jahrhundert geschaffen, was durch die Namen DAVY, FARADAY, BUNSEN, SIEMENS usw. zur Genüge dokumentiert ist. Es ist bemerkenswert, daß während der ganzen Entwicklungsperiode, vom Ende des 19. Jahrhunderts bis heute, jeder Fortschritt in der Elektrochemie nur durch Fortschritte in der Elektrotechnik erzielt wurde. Elektrochemische und -thermische Verfahren stehen mit rein stoffthermischen in Konkurrenz, wofür der Brennstoffpreis zum Preis der kWh ausschlaggebend ist. Für Reaktionen, die sehr hohe Temperaturen erfordern, kommt praktisch nur Elektrizität in Frage, so z. B. bei Ferrolegierungen, Calciumcarbid, Aluminium. Oft bietet die Elektrizität in Fällen, in denen beide Verfahren möglich wären, so große Vorteile, daß sie dem stoffthermischen vorgezogen wird, z. B. bei der Alkalichloridelektrolyse. In Grenzfällen sind stets die örtlichen Energieverhältnisse ausschlaggebend. Das Elektrolyseverfahren stellt, im Gegensatz zu stoffthermischen, nur eine Stufe dar. Da sie keine Hilfschemikalien benötigt, darf man die Elektrizität mehreren Stoffen gleichsetzen, d. h. die Elektrizität spart Stoffe. – Für die üblichen elektrochemischen und -thermischen Verfahren ist charakteristisch, daß ihre Zahl wohl klein geblieben ist, die hergestellten Mengen aber beträchtlich sind. Ihre industrielle Bedeutung wird eine weitere Steigerung der Produktion erforderlich machen. Die Welterzeugung an Aluminium betrug 1939 665 000 t, 1941 1,22 Mill. t, 1951 1,8 Mill. t. Die Kupfererzeugung stieg von 1943 bis 1951 von 2 auf 2,6 Mill. t, die von Zink von 1,6 auf 2,15 Mill. t. Mit Überraschungen im Wechsel der Verfahren – Verdrängung der Elektrizität durch rein thermische Verfahren, elektrochemische und -thermische Verfahren – ist zu rechnen. So ist z. B. die moderne Amalgammetallurgie vollständig auf Elektrolyse mit Hg als Kathode aufgebaut. Weitere Möglichkeiten der Zukunft sind die Wasserelektrolyse unter Druck, die Alkalielektrolyse unter Druck, die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu NaCl mit Elektrizität-Rückgewinnung usw. – Elektrolysen erfordern durchwegs Gleichstrom, elektrothermische Verfahren können sowohl mit Gleich- als auch Wechselstrom durchgeführt werden. In

beiden Fällen werden hohe Stromstärke (bis 100 000 A) und geringe Spannungen (0,2 bis 9 V) verlangt. Durch Hintereinanderschaltungen sollen etwa 500 Volt nicht überschritten werden. Die Forderung nach hohen Stromstärken je Erzeugungseinheit stellt der Chemiker, um die Zahl der Einheiten niedrig halten zu können. Gelegentliche Reparaturen usw. stellen an den Transformator die Bedingung der Regelbarkeit der Spannung. Die Größe der Einheit muß sich in erster Linie nach dem Erzeugnis selbst richten. Da bei den stromintensiven Betrieben die elektrische Energie den Hauptanteil an den Gesteungskosten ausmacht, wird der Standort der Betriebe möglichst nahe am Ort der Krafterzeugung gewählt. Bei elektrophthermischer Heizung ergeben sich folgende Vorteile: hohe Temperatur, rasches Aufheizen, guter Wärmeübergang, große Wärmekonzentration, einfache Bedienung, hohe Regelfähigkeit, hygienische Arbeit, keine Verunreinigung der reagierenden Stoffe, keine Abgasverluste.

F. OTT (Köln), *Strombedarf der Elektrochemie*

1927 wurden mehr als 21 Md. kWh auf der ganzen Welt an die chemische Industrie abgegeben. Drei Faktoren haben der Entwicklung der technischen Elektrolyse den Weg vorgezeich-

Tab. 1. Spezifischer Energiebedarf wichtiger elektrolytischer Verfahren (1952)

Verfahren Erzeugnis	kWh je kg je m	Welt- Erzeugung t/Jahr	Anschluß- wert kW
Wasser-Elektrolyse			
H ₂	5,0	567,6 Mill. m ³	330 000 ¹
O ₂	10,0	283,8 Mill. m ³	
Chloralkali- Elektrolyse			
Chlor	4,0	3 600 000	1 680 000
Ätznatron	3,5	3 800 000	
Na-Chlorat	6,0	150 000	100 000
H ₂ O ₂	18–20	40 000	84 000 ¹
Na-perborat	5,2	20 000	12 000
CrO ₃ -Regen. . . .	3,5	10 000	4 000
Cu-Raff.	0,275	3 000 000	96 000
Cu-Elektrolyse . .	2,5	500 000	145 000
Ni-Raff.	3,0	170 000	60 000
Co-Raff.	3,0	9 000	3 000
Pb-Raff.	0,18	1 900 000 max.	40 000
Zn-Elektrolyse . .	4,0	900 000	420 000
Wäßrige Elektrolyse			2974 000
Al-Elektrolyse . . .	20,0	2 000 000	4650 000
Mg-Elektrolyse . . .	17,5	95 000	195 000
Na-Elektrolyse . . .	11,0	100 000	110 000
Schmelzfluß- Elektrolyse			4955 000
Gesamt			7929 000

Erläuterung:

¹ unsichere Angaben;

x unter Berücksichtigung anderweitiger Chlorerzeugung.

¹ Die vollinhaltliche Wiedergabe der Referate und Diskussionsbeiträge erfolgt in der internationalen Zeitschrift «Elektrizitätsverwertung», die im Verlag «Elektrowirtschaft», Bahnhofplatz 9, Zürich, erscheint.

net: 1. Das FARADAYSche Gesetz verlangte hohe Stromausbeute bei hohen Stromstärken, was zu großen Einheiten führte. 2. Zur Erzielung einer wirtschaftlichen Energieausbeute ist eine niedere Zellenspannung erforderlich. 3. Die Gesamtanlage muß sich nach den bestehenden Gleichstrommaschinen mit dem besten Wirkungsgrad richten. Da Gleichrichter erst bei 800 bis 1000 V maximalen Wirkungsgrad erreichen, arbeitet man mit hoher Betriebsspannung. Für Kleinbetriebe eignet sich der Kontaktgleichrichter, der auch bei 250 bis 300 V 96 bis 97 % Wirkungsgrad ermöglicht. Der Autor beschreibt die wichtigsten Verfahren, deren Energiebedarf in Tab. 1 wiedergegeben ist.

G. VOLKERT (Karlsruhe-Söllingen), *Strombedarf elektrothermischer Verfahren*

Seit dem Erscheinen des ersten elektrischen Ofens um die Jahrhundertwende hat sich das Anwendungsgebiet elektrothermischer Verfahren ständig erweitert. Neben den Produkten der Großchemie, wie Carbid und Phosphor, die auch heute noch das Hauptgebiet der Elektrothermie bilden, werden Korund, Carborund und Schmelzzement elektrothermisch hergestellt. – In der Metallgewinnung war dem Elektroofen zunächst nur die Verhüttung schwer schmelzbarer Metalloxyde bzw. die Herstellung schwer schmelzbarer Legierungen – Chrom-, Wolfram-, Molybdän- und Silicium-Legierungen – vorbehalten. Frühzeitig setzten auch Versuche ein, Roheisen im Elektroofen herzustellen. Heute geht man dazu über, in kohlearmen Ländern – Norden – Kupfer-, Blei-, Zink- und Zinnerze elektrothermisch zu verhüten. – Da die Elektrizitätskosten am Gestehungspreis einen beachtlichen Teil ausmachen – z. B. bei Ferrosilicium ein Drittel des Verkaufspreises –, versuchen die Produzenten seit langem durch Verfeinerungen am Verfahren auf der elektrischen und metallurgischen Seite den Energieverbrauch pro Tonne Endprodukt zu senken. Das ist auch deshalb nötig, weil die Elektrizitätswirtschaft den stets wachsenden Bedarf der Elektrothermie nicht mehr decken könnte. Die Ausführungen des Autors waren hauptsächlich den Möglichkeiten, den Elektrizitätsbedarf zu senken, gewidmet. Tab. 2 und 3 geben über den speziellen Verbrauch Auskunft.

Tab. 2. *Elektrizitätsverbrauch der im kontinuierlichen Verfahren erzeugten Stoffe*

Calciumcarbid	3000 kWh/t
Phosphor	10– 15 kWh/kg
Titanschlacke	3500– 4000 kWh/t
Roheisen	2500– 3000 kWh/t
Ferromangan 75–80 % Mn . . .	3500– 4000 kWh/t
Silicomangan 70 % Mn, 20 % Si	6000 kWh/t
Ferrosilicium 45 % Si	5500– 6000 kWh/t
Ferrosilicium 75 % Si	10500–11000 kWh/t
Ferrosilicium 90 % Si	14000–15000 kWh/t

Tab. 3. *Elektrizitätsverbrauch der im diskontinuierlichen Verfahren erzeugten Stoffe*

Carborund, SiC	10– 12 kWh/kg
Korund, Al ₂ O ₃	3– 4 kWh/kg
Schmelzzement	1,5 kWh/kg
Ferrochrom carb. 4–8 % C, 70 % Cr	6500 kWh/t
Ferrochrom aff. 1–4 % C, 68 % Cr	8000– 9000 kWh/t
Ferrochromsäureff. 0,02–0,10 % C .	14000–18000 kWh/t
Ferromangan aff. 85 % Mn, 1 % C	8000– 9000 kWh/t
Ferromolybdän 70 % Mo, 0,1 % C	7000 kWh/t
Ferrowolfram 80 % W, 1 % C	8000 kWh/t

R. DURREN (Gerlafingen/Schweiz), *Elektrisches Verhüten von Eisenerzen*

Die Ausführungen des Referenten bezweckten, das elektrische Verhüten in das Verhüttungsproblem insgesamt einzurichten und vergleichende Betrachtungen über das Verhüten im Hochofen und im Elektroofen anzustellen. – Eisen kommt auf der ganzen Welt vor, aber immer in Verbindung mit Sauerstoff. Die Aufgabe des Eisenverhüttungsmanns besteht darin, das Eisen vom Sauerstoff zu trennen. Er tut dies, indem er zum Eisenerz einen Stoff bringt, der eine größere Affinität zu Sauerstoff besitzt als Eisen-Kohle. Damit die Verbindung Kohle-Sauerstoff stattfindet, ist eine bestimmte Temperatur nötig, die im Hochofen durch Verbrennen von Kohle erzeugt wird. Dieser Kohleteil kann durch irgendeine andere Energieart ersetzt werden, z. B. durch Elektrizität; man spricht nun vom elektrischen Verhüttungssofen. Der Kohlenstoff hat lediglich die Aufgabe, zu reduzieren, ist also chemischer Stoff und nicht Brennstoff. 3 bis 4 % der Kohle wird in Eisen gelöst; es ist Roheisen, das unterhalb des Schmelzpunktes nicht formbar ist. Verformbares Eisen – Stahl – hat weniger als 1,7 % C. Neun Zehntel allen Eisens wird in dieser Form benötigt. – Der elektrische Verhüttungssofen hatte ursprünglich die Form des üblichen Hochofens: unten das Gestell, in das die Elektroden eingeführt wurden, und der Schacht. Diese Form war für den elektrischen Betrieb falsch. Da kein Wind eingeblasen wurde, war nur noch das Reaktionsgas CO vorhanden, das aber nicht mehr genügte, den Möller richtig vorzuwärmen. Bei der Einziehung des Ofenprofils (Rast) blieb die Beschickung hängen, weil dort das Volumen nicht mehr durch verbrennenden Kohlenstoff vermindert wurde. Erst vor etwa dreißig Jahren gelang es Norwegern und Schweden, den heutigen, schachtlosen Elektro-Verhüttungssofen zu bauen, in den pro Zeiteinheit genügend Energie eingeführt werden kann. – Wenn aus 2 t Erz 1 t Roheisen entsteht, bedarf der Hochofen rund 3 Mill. kcal, was etwa 800 kg Koks – Heizwert 7000 kcal/kg, Ausnutzung 50 % – entspricht. – Der elektrische Niederschachtsofen benötigt rund 2500 kWh, um 2 t Erz in 1 t Roheisen umzuwandeln. Das entspricht 2,2 Mill. kcal. Hinzu kommen etwa 400 kg Koks, wovon wie beim Hochofen 50 kg zur Aufkohlung dienen. Die 350 kg verbrennen mit einem scheinbaren Heizwert von 2300 kcal/kg, so daß sie total 0,8 Mill. kcal entsprechen. Der Gesamtenergiebedarf beträgt also auch hier 3 Mill. kcal. – Ein Hauptnachteil des Hochofens ist seine große Beschickungshöhe (30 m), die ein großes Gewicht der Beschickungssäule ergibt, was hartes Erz und mechanisch ausgezeichneten Koks verlangt, der oft schwer zu beschaffen ist. Aus diesem Grunde ist es wichtig, vom Hoch- zum Niederbeschickungsverfahren überzugehen, beispielsweise zum elektrischen Niederschachtsofen, der nur 3 bis 4 m hoch ist. In ihm und in andern Niederbeschickungsöfen – Drehofen – ist man in der Kohlenwahl freier. – Elektrizität ist eine «saubere» Energieform, während Koks Asche und damit Schwefel enthält (etwa 1 %). Im Elektroofen sinkt der Schwefelgehalt also auf etwa die Hälfte; ferner ist im Niederschachtsofen über die Gasphase eine Entschwefelung möglich. – Wann ist nun der Hochofen, wann der Elektroniederschachtsofen am Platz? Die wirtschaftliche Parität ist nicht nur durch die Parität der Energieform – 1 kg Koks entspricht 8 kWh – gegeben, sondern auch durch eine Reihe anderer Faktoren. Als Wegweisung kann gelten, daß beide Verfahren gleichwertig sind, wenn 1 kg Koks gleichviel kostet wie 5 kWh. Absolut muß man natürlich eine genaue Selbstkostenrechnung aufstellen. – Die Roheisenherzeugung der Welt beträgt heute rund 150 Mill. t. Wollten wir diese Menge elektrisch erzeugen, dann wären rund 400 Md. kWh nötig, also die gesamte hydroelektrische Energie der Welt. Das ist die große Schwäche des elektrischen Verhüttens; denn thermisch erzeugte Elektrizität zur Verhüttung heranzuziehen, wäre widersinnig. Ein weiterer Nachteil ist die geringe Tagesleistung von rund 100 t im Vergleich zum Hochofen, der 1500 t/

Tag liefert. Man hofft, die Leistung des Niederschachtofens auf 400 t/Tag steigern zu können.

G. LESCH (Karlsruhe), Elektrotechnische Anlagen in der chemischen Industrie und Metallurgie

Es handelt sich hier um Großverbraucher mit Leistungskonzentrationen von 40 000 bis 50 000 kVA/Ofen auf großen Werkarealen, so daß es besonders erforderlich ist, die Elektrizität wirtschaftlich zu erzeugen, zuzuführen und zu verteilen. Der durchlaufende Betrieb verlangt hohe Betriebssicherheit, großen Wirkungsgrad und genügende Reserve. Die verlangten niederen Spannungen bedingen enorme Stromstärken, meist in Form von Gleichstrom. Trotz des kontinuierlichen Betriebs treten doch zeitweise fast kurzschlußartige Stromstöße auf, die Rückwirkungen auf das Netz zeigen können; sorgfältige Regelung ist also notwendig. – Die großen Leistungen und der entsprechende Verbrauch bedingen, daß der Verbraucher nahe am Kraftwerk gelegen ist. Bei Braunkohlen-Kraftwerken ist die Selbsterzeugung stets prüfenswert. Sind stromintensive Verfahren mit dampfverbrauchenden verbunden, so können Dampf- und Elektrizitätserzeugung vorteilhaft gekuppelt werden, was fühlbare Verbilligungen ergibt. – Der Kapitalaufwand für das Dampfkraftwerk nimmt mit zunehmender Größe und Typenleistung ab. Das Reservebedürfnis stellt in dieser Beziehung ein wichtiges Kriterium dar. Die Zusammenarbeit mit der allgemeinen Elektrizitätsversorgung eröffnet den stromintensiven Betrieben viele Möglichkeiten, sei es der Bezug kurzzeitiger Spitzenenergie, die Abgabe überschüssiger Eigenenergie oder die Schaffung von Betriebsreserven. – Stromverteilung im Produktionswerk. Motorische Verbraucher mit Leistungen von 150 bis 250 kW werden mehr und mehr an 6 kV angeschlossen. Die räumliche Ausdehnung der Werke rechtfertigt Niederspannungskraftnetze von 500 V. Die hohen Leistungskonzentrationen werfen die Frage auf, ob höhere Zuleitungsspannungen, z. B. 20 oder 30 kV, nicht vorteilhafter wären. – Schaltanlagen in gekapselter Form haben ihre Brauchbarkeit in allen Beziehungen erwiesen; sie vermögen vor allem gegen Staub, Salzniederschlag usw. Schutz zu bieten. – Die Sicherung der Stromversorgung fußt auf der Mehrfachspeisung jedes Hauptabnehmerpunktes, was Kabelnetze in Ring- oder Maschenform bedingt. Bei 6 kV liegt hier die Grenze infolge der Kurzschlußströme bei 70 bis 90 MVA, von wo ab man an eine Aufteilung des Netzes denken muß. – Die motorischen Antriebe – in vielen Fällen leisten Synchronmotoren gute Dienste – treten im Vergleich mit den stromintensiven Anlagen etwas in den Hintergrund. Für kleinere Einsatzmengen kommt der Tiegelwiderstandsofen mit 60 kW in Frage; für Durchsatzmengen bis einige Tonnen steht der 100-kW-Wannenofen zur Verfügung. Für Feuerverzinkung und -verzinnung steht der Wannenofen zur Verfügung. Induktionsöfen haben für kontinuierliche Schmelzflußbetriebe Bedeutung; sie kommen in Größen von einigen 100 kW vor. Leistungen bis 20 000 kVA und Fassungsvermögen von 0,2 bis 50 t absorbiert der Lichtbogenofen. Deren Spannung muß zwischen etwa 30 und 270 V geregelt werden, so daß Ströme bis 250 000 A auftreten, was an die Ofentransformatoren besondere Anforderungen stellt. Lichtbogen-Reduktionsöfen erreichen Leistungen bis 40 000 kVA. – In Zukunft wird es zweifellos so sein, daß Gesamtleistung, Energieverbrauch und Einheitsgrößen steigen.

L. LEDRECHT (Darmstadt), Bereitstellung von Gleichstrom in elektrochemischen Betrieben

Der elektrolytische Betrieb ist aus bekannten Gründen an hohen Stromstärken interessiert, die elektrische Anlage hingegen an hoher Spannung. Es ist also ein Kompromiß auf der Grundlage des billigsten Endprodukts zu finden. – Die elektrische Ausrüstung einer Quecksilberdampf-Gleichrichteranlage von 24 000 kW (mit Reserve 40 000 A, 800 V) kostet rund 3 Mill. DM; sie hat einen Wirkungsgrad von 94,6 bis 94,8 %. – Eine Anlage mit Kontaktgleichrichter gleicher Leistung aber 80 000 A,

400 V kostet rund 6 Mill. DM; ihr Wirkungsgrad beträgt 97 %, was aber nicht genügt, den Mehrpreis zu kompensieren. Trotzdem ist sie wirtschaftlicher, wenn die Produktion mit größerer Stromstärke die Produktionsbedingungen im chemischen Anlagenteil so verbessert, daß hier der Gewinn größer ist als das, was am elektrischen Teil an Kosten noch nicht wiedergewonnen ist. – Ist die Wahl zwischen Strom und Spannung getroffen, so sind noch Verschiedenheiten in der Auslegung der elektrischen Anlage möglich, wofür der Preis der kWh als Maßstab dient. – Leistung und Nutzungsdauer, die jährlich 8000 Stunden erreichen kann, geben dem Wirkungsgrad der Anlage besonderes Gewicht. So entspricht 1 % des Wirkungsgrades 20 bis 25 % des Preises. – Die Bereitstellung von Gleichstrom kann in Primärmaschinen oder Umformern erfolgen. Trotzdem direkt angetriebene Gleichstromgeneratoren im Vergleich mit Umformern einen nur etwa 3 % höheren Wirkungsgrad aufweisen, hat die Praxis die letzteren bevorzugt. Ende der zwanziger Jahre wurde der Quecksilberdampfgleichrichter in die Elektrolyse eingeführt. Um zu höheren Gleichspannungen zu kommen, wurden mehrere Bäderserien in Reihe geschaltet; so kam es zur Wahl von 10 000-A/800-V-Einheiten, bestehend aus zwei 5000-A-Gefäßen mit je 18 Anoden. Die Gittersteuerung gab der Gleichrichtertechnik Auftrieb, da sie eine bis dahin unbekannte Schnellregelung ermöglichte. Vierundzwanziganodige 8000-A-Gefäße hatten geringeren Wirkungsgrad, verminderte Betriebssicherheit, höhere Gebäudekosten usw. im Gefolge. Die folgende Entwicklung ist daher gekennzeichnet durch Unterteilung auf kleinere Einheiten; zwölfanodige 3500-A/870-V-Gefäße, sechsanodige 2500-A/800-V-Gefäße; Einanoden-Gefäße, die die Serienfabrikation erleichtern. In den USA standen 1948 rund 3 Mill. kW Elektrolysegleichrichter in Betrieb. – Der Kontaktgleichrichter ersetzt die Schaltfunktion des Lichtbogens durch einen mechanischen Vorgang, wodurch der Bogenabfall – Hindernis der Hg-Dampfgleichrichter zur Erreichung niedriger Spannungen – vermieden und der Weg zu niedrigen Gleichspannungen gegeben ist. – Je nach Stromstärke arbeiten unterhalb 150 bis 350 V Selengleichrichter am wirtschaftlichsten.

M. ENICH (Karlsruhe), Rückwirkungen elektrochemischer und metallurgischer Betriebe auf die Versorgungsnetze

In Westdeutschland beträgt der Energiebedarf der chemischen Industrie rund 27 % des Gesamtbedarfs. Deren Bedeutung für den Betrieb der Netze ist aber wesentlich höher, als die 27 % vermuten ließen. Die Hauptrückwirkungen auf das Netz sind Oberwellen- und Blindstrombelastung, Unsymmetrie, Stoßent- und -belastung. – Die in allen Netzen auftretenden fünften und sechsten Oberwellen lassen sich ohne besondere Aufwendungen beherrschen; eine Größenordnung höher und über ein weites Frequenzband verteilt liegen jedoch die durch Gleichrichtung hervorgerufenen Oberwellen. Sie gefährden Kondensatoranlagen, vor allem, wenn es im Netz zu Resonanzerscheinungen kommt. Die induktive Erdung des 100-kV-Netzes ist nur für die Grundwelle ausgelegt; sie kann durch Oberwellen gestört werden. Bekannt sind auch Beeinflussungen von Fernmeldeleitungen. Bei Gleichstromleistungen über 5 MVA ist es deshalb heute üblich, zwölf- oder mehrphasige Gleichrichterschaltungen vorzuschalten oder Oberwellendrosseln einzubauen. – Blindleitungen setzen die Transportkapazität der Übertragungsleitungen herab und verursachen Verluste in Leitungen und Maschinen. Man ist deshalb bestrebt, den $\cos \varphi$ örtlich mit rotierenden Umformern oder Kondensatoren auf über 0,9 zu kompensieren. – Unsymmetrische Belastungen haben Gegendrehfelder zur Folge, die den Wirkungsgrad herabsetzen und zu unzulänglichen Erwärmungen führen können. – Stoßentlastungen durch schlagartigen Ausfall mehrerer Elektrolysen mit vielleicht 50 bis 100 MW Leistung können auch bei größeren Netzen zu Stabilitätsschwierigkeiten führen. Der Gefahr wird durch ein möglichst starkes Verbundnetz und durch automatische Regulierung der Kraftwerke entgegen gearbeitet. Stoßbelastungen können gemeinsam mit laufenden

Lastschwankungen behandelt werden. Bei direktem Anschluß an das 100-kV-Netz sind sie vernachlässigbar, nicht aber bei Anschluß ans Mittelspannungsnetz. Durch Einbau von Reihen-kondensatoren ist eine verzögerungsfreie Spannungsregulierung gewährleistet. – Der Referent beschreibt anhand von sieben charakteristischen Netzen die erwähnten Störungen und die Möglichkeiten zur Beseitigung der Rückwirkungen.

C. TH. KROMER (Karlsruhe), Stromversorgung und Strompreise der chemischen Industrie und Metallurgie

Die Stromversorgungsverhältnisse für die chemische Industrie und Metallurgie liegen in fast allen Industrieländern ähnlich. Von den 1951 in Westdeutschland insgesamt verbrauchten 44 Mld. kWh entfielen rund 26 % auf Chemie und Metallurgie; davon stammten 62 % aus öffentlichen Werken, 38 % aus Eigenanlagen. In Frankreich liegt der entsprechende Anteil bei etwa 17 %, in der Schweiz bei 23 %. – Bezüglich der Belastungskurve haben die öffentlichen Kraftwerke an die stromintensiven Betriebe zwei Wünsche: einmal sollten sie während der belastungsreichen Zeit des Tages zurückfahren – dafür können sie nachts und am Wochenende mehr Energie erhalten, außerdem mögen sie im Sommer mehr verbrauchen als im Winter, damit die Wasserkraft besser ausgenutzt werden kann. – Nimmt man an, daß die stromintensiven Betriebe in zehn Jahren ihren Verbrauch um 50 % steigern, dann macht das für Westdeutschland etwa 5 Mld. kWh aus. Dafür wären rund 850 000 kW neu zu installieren, wenn ein Teil der Betriebe während 8000 Stunden durchfährt, ein anderer während 6000 Stunden. – Da Westdeutschland erwarten kann, aus Frankreich und der Schweiz Energie zu erhalten, dürfte die Standortfrage stromintensiver Betriebe keine Schwierigkeiten bieten. Vielleicht wird außerdem auch Energie aus Italien und Österreich nach Süddeutschland fließen. Braunkohlenstrom wird im Norden bereitgestellt, Steinkohlenstrom in den Kohlenrevieren und regionalen Kraftwerken. – Bei dem großen Anteil, den die elektrische Energie bei den Erzeugnissen stromintensiver Betriebe ausmacht, steht die Frage des Strompreises im Verhältnis zum Erlös der verkauften Erzeugnisse im Vordergrund. Der Anteil der Elektrizität macht etwa 25 bis 40 % aus. Die Erstellung eigener Kraftwerke wird heute diesen Anteil nicht verringern können, da sie kaum so wirtschaftlich wie öffentliche Werke gebaut und betrieben werden könnten; zudem würde es ihnen an Reserven fehlen, deren Bereitstellung im Rahmen einer öffentlichen Versorgung und Verbundwirtschaft geregelt ist. Ist es nicht klüger, so fragt der Referent, wenn die Industrie ihre zur Verfügung stehenden Gelder zum Ausbau ihrer stromintensiven Betriebe selbst verwendet und die Strombeschaffung der öffentlichen Versorgung überläßt? – Die Elektrizitätsversorgung ist sich durchaus bewußt, welche Verpflichtung ihr obliegt, die Stromversorgung der stromintensiven Betriebe mit ausreichenden Preisen sicherzustellen. Hoffen wir, daß es gelingt, durch verständnisvolles Zusammenarbeiten zwischen Stromversorgung und Abnehmern und durch weitgehende Ausnutzung der Kraftwerke und Verteilungsanlage im Rahmen einer vernünftigen Verbundwirtschaft ein für beide Teile gutes Ziel zu erreichen.

Gegen Schluß der rege benutzten *Diskussion* skizzierten prominente Vertreter der Schweiz, Frankreichs, Norwegens, Italiens und Österreichs die Verhältnisse in ihren Ländern und dokumentierten so den internationalen Charakter der Versammlung.

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 14. Januar 1953

R. FLATT (Lausanne), Löslichkeitsuntersuchungen in quaternären und quinären Systemen

In der anorganischen Chemie findet man von fast allen festen Stoffen Angaben über die Löslichkeit in Wasser, meist in der

Form von Löslichkeitsdiagrammen. Zur Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse in einem binären System braucht es zwei Koordinatenachsen, die eine für die Temperatur, die andere für die zugehörigen Löslichkeitswerte. Der Vortragende empfiehlt, die Lösungsmittelmenge anzugeben, die gerade ausreicht, ein Gramm oder ein Grammäquivalent aufzulösen.

Untersucht man ternäre Systeme, also solche mit drei unabhängigen Komponenten, so braucht es eine Koordinate mehr. Das Löslichkeitsdiagramm wird dreidimensional, wenn man die eine Koordinatenachse für die Temperatur verwenden will. Meist studiert man aber in diesem Falle die Löslichkeitsverhältnisse für eine bestimmte Temperatur; man ermittelt die Löslichkeitsisothermen und kommt mit zwei Achsen aus. Die so erhaltenen Diagramme zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit den Schmelzdiagrammen von Zweistoffsystemen.

Es besteht tatsächlich eine weitgehende Analogie zwischen den Schmelzdiagrammen von Zweistoffsystemen und den Löslichkeitsisothermen von Dreistoffsystemen. Im ersten Falle kann man für jede Legierung A + B die Temperatur ablesen, bei der durch Abkühlung der Schmelze die Ausscheidung einer festen Phase einsetzt. Im Löslichkeitsdiagramm ersieht man für jedes beliebige Gemisch der beiden Salze A und B, wie weit bei gegebener Temperatur man das Lösungsmittel abdampfen muß, bis die Kristallisation eines Salzes beginnt.

Diese Analogie besteht auch für Systeme mit mehr als drei unabhängigen Komponenten. Man kann also die Auswertungsverfahren, die für die Untersuchung von Schmelzprozessen ausgearbeitet worden sind, sinngemäß auf das Studium von Löslichkeitsvorgängen übertragen. Genau wie bei der Aufstellung von Schmelzdiagrammen treten Komplikationen auf, wenn Mischkristalle gebildet werden. Zur Beschreibung eines solchen Systems genügt es nicht, die zum Lösen erforderliche Lösungsmittelmenge anzugeben; es muß auch für jede Lösung die Zusammensetzung des Bodenkörpers ersichtlich sein.

Beim Betrachten der zahlreichen bis jetzt untersuchten ternären Systeme, bestehend aus dem Lösungsmittel Wasser und zwei Salzen mit zusammen drei Ionen (zwei Kationen und einem Anion oder zwei Anionen und einem Kation), stellt man fest, daß eine erstaunliche Mannigfaltigkeit besteht, indem jedes solche System individuelle Eigenheiten zeigt, z. B.:

1. Es treten verschiedene Hydrate als feste Phasen auf.
2. Es werden Doppelsalze gebildet, eventuell mit Kristallwasser.
3. Es treten Mischkristalle auf, entweder mit einer Mischungslücke oder auch kontinuierlich von einem Salz zum anderen.

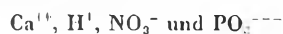
Diese Eigenheiten treten begreiflicherweise noch stärker hervor, wenn man zu Systemen mit mehr als drei unabhängigen Komponenten übergeht. Eine restlose Erforschung dieser höheren Systeme erscheint ausgeschlossen. Beschränken wir uns auf je 25 Kationen und Anionen und das Lösungsmittel Wasser, so haben wir 625 binäre Systeme, 15 000 ternäre Systeme, 205 000 quaternäre Systeme und 1 887 500 quinäre Systeme. Notgedrungen wird man sich also mit der Erforschung solcher Systeme begnügen, die aus diesem oder jenem Grunde besonders interessant sind.

Der Vortragende und seine Mitarbeiter haben schon früher an Mischkristallbildung in Lösungen, welche die Kationen K^+ und NH_4^+ und die Anionen Cl^- und Br^- enthielten, gearbeitet. Neuerdings kamen im Lausanner Laboratorium für anorganische und analytische Chemie Untersuchungen über das quaternäre System $K^+ - Cl^- - Br^- - J^- - H_2O$ hinzu.

Bei einer weiteren großen Versuchsserie geht es um Belange der Kunstdüngerindustrie. Hier bemüht man sich, die Schwefelsäure, die bei der Superphosphat- und Ammonsulfatherstellung in großen Mengen gebraucht wird, zu ersetzen. Tatsächlich kann man Phosphat auch mit Salzsäure aufschließen. Das kommt aber nur in Ländern in Frage, die über viel billige Abfallsäure verfügen, was in der Schweiz nicht der Fall ist.

Näherliegend ist die Verwendung von Salpetersäure zum Phosphataufschluß. Das Handelsprodukt «Nitrophosphat» ist im wesentlichen ein Gemisch von Monocalciumphosphat und Calciumnitrat.

Außer dem Nitrophosphatprozeß gibt es noch viele Möglichkeiten zur Kombination der Salpetersäureindustrie und der Phosphatdüngerherstellung. Wenn man Phosphorit mit Salpetersäure aufschließt, erhält man Lösungen, welche die Ionen



enthalten. Aus dieser stark sauren Lösung kann man durch Zusatz von Kalk Phosphate ausfällen, die als Dünger verwendbar sind. Sympathischer wäre das Neutralisieren mit Ammoniak, das zur Verwendung in der Düngerindustrie ohnehin neutralisiert werden muß.

Zum Überblicken der verschiedenen Möglichkeiten, die eine solche Fabrikation bietet, ist es notwendig, das Löslichkeitsdiagramm des quinären Systems

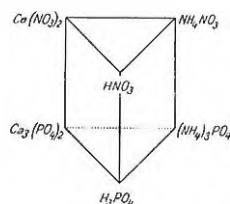


zu kennen. Die Aufstellung eines derartigen Diagramms, das mehr als ein Schema sein soll, ist eine überaus mühsame und zeitraubende Angelegenheit, besonders wenn übersättigte Lösungen von Doppelsalzen auftreten, die sich unter Umständen erst nach Monaten abscheiden.

Es ist uns nicht möglich, im Rahmen dieses Referates eine Beschreibung des fraglichen Diagramms zu geben. Der Vortragende brauchte dazu mehrere Lichtbilder und eine ganze Reihe dreidimensionaler Modelle. Das Löslichkeitsdiagramm ist ein Prisma mit einem Dreieck als Grundfläche. Die sechs Ecken dieses Prismas entsprechen den Elektrolyten



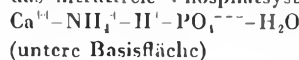
Kennt man für eine gesättigte Lösung dieses quinären Systems die Lage im Prisma, so kann man ohne weiteres angeben, wie viele Äquivalente Ca^{++} , NH_4^+ , H^+ , NO_3^- und PO_4^{---} auf 100 Äquivalente Gesamtelektrolyt in der Lösung vorhanden sind. Dagegen ist aus dem Diagramm nicht zu entnehmen, wie viel Wasser notwendig ist, um diese 100 Äquivalente gerade in Lösung zu halten. Es bleibt nichts anderes übrig, als diese vierte Koordinate als Zahlenwert den Punkten des Diagramms zuzuordnen («Wasserquoten»).



Es ist nicht notwendig und wäre auch gar nicht möglich, dieses ganze Diagramm in allen Einzelheiten von vornherein auszubauen. Zunächst müssen die Randsysteme bekannt sein, bevor man daran denken kann, in das Innere des Prismas vorzudringen. Und auch später begnügt man sich mit dem Herausarbeiten von Partien, die praktisches Interesse beanspruchen können. Zuerst wurden also in Angriff genommen:

1. das phosphatfreie Nitratsystem
 $\text{Ca}^{++}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$
 (obere Basisfläche)

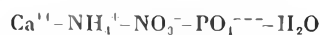
2. das nitratreie Phosphatsystem



3. das ammoniumfreie System $\text{Ca}^{++}-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$
 (linke Seitenwand)

4. das calciumfreie System $\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{---}-\text{H}_2\text{O}$
 (rechte Seitenwand)

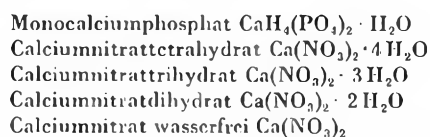
Weniger wichtig ist die Rückseite des Prismas mit dem System



da hier schwerlösliche Calciumphosphate als Bodenkörper auftreten.

Vom praktischen Standpunkt aus gesehen, ist das an dritter Stelle genannte Randsystem das wichtigste. Es liefert die Grundlagen für den Phosphataufschluß mit Salpetersäure.

Das für 25 °C geltende Diagramm zeigt im Gebiet der leicht löslichen Salze fünf Sättigungsfelder:



Zu beachten ist folgendes: Wenn man Tricalciumphosphat mit Salpetersäure aufschließt, so erhält man eine Mischung, deren darstellender Punkt auf der Geraden liegt, welche die beiden Rohstoffe im Diagramm verbindet. Das ist eine allgemeingültige und sehr wertvolle Regel, von der man bei der Auswertung der Diagramme Gebrauch macht. Auf Grund des Diagramms läßt sich das Verhältnis bestimmen, in welchem man Calciumphosphat, Salpetersäure und Wasser mischen muß, um Monocalciumphosphat zum Ausfallen zu bringen. Tatsächlich erhält man Monocalciumphosphat mit der sehr interessanten Ausbeute von 95 % der anwesenden Phosphorsäure. Leider ist es aber mit den unlöslichen Begleitkörpern des natürlichen Calciumphosphates (Phosphorit) vermischt und läßt sich von diesen nicht trennen.

Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, löst man den Phosphorit mit mehr Salpetersäure auf und verhindert durch diesen Überschuß die Abscheidung von Monocalciumphosphat. Man filtriert die saure Lösung von den unlöslichen Rückständen ab und neutralisiert sie dann. Es handelt sich darum, die Ammoniakmenge zu bestimmen, die möglichst viel Monocalciumphosphat herausholt, ohne daß ein anderes Salz mit auskristallisiert. Die Mutterlauge enthält Calciumnitrat und Ammoniumnitrat nebst einer ziemlich beträchtlichen Menge Phosphorsäure, die in irgendeiner Form von den Nitraten getrennt werden muß.

Es wurden noch weitere Alternativen besprochen, darunter eine, welche es erlaubt, das Calciumnitrat und das Ammoniumnitrat zu trennen.

Zur Lösung dieser Aufgaben genügt die Kenntnis der Randsysteme des Diagramms nicht: es ist notwendig, tiefer in das Diagramm einzudringen. Da nun aber schon die Diagramme der Randgebiete dreidimensional sind, sollte das Gesamtdiagramm vierdimensional sein. Das geht natürlich im dreidimensionalen Raum nicht. Durch verschiedene Kunstgriffe gelang es aber, ein dreidimensionales Diagramm aufzustellen, das so arbeitet, wie wir es von einem vierdimensionalen erwarten sollten.

E. HENZOG

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Ink and Paper in the Printing Process. Von A. VOET. III + 211 Seiten. Interscience Publishers, New York und London 1952. Gebunden \$ 5.90. – Bekanntlich beruht das Drucken im Aufbringen eines flüssigen oder plastischen Materials, der Druckfarbe, auf eine kolloidale Faserschicht, das Papier. In diesem vorzüglich ausgestatteten, durchgehend auf Glanzpapier gedruckten Buch wird der Leser in die Physik und Chemie dieser Vorgänge eingeführt und über die Forschungen der letzten Jahre über die Beziehungen zwischen Druckfarbe und Papier unterrichtet. Wir ersehen daraus, wie sich die alte Buchdruckkunst langsam zu einer Wissenschaft entwickelt, deren Endpunkt aber noch nicht abzusehen ist.

CH. SCHWEIZER

Die Chemie und der Stoffwechsel des Nervengewebes. 3. Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie vom 26./27. April 1952 in Mosbach/Baden. IV + 153 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1952. Geheftet DM 15.60. – In der Einleitung zu dieser Sammlung von Vorträgen sagt K. FELIX, daß das Nervengewebe auf die ganz speziellen Funktionen hin differenziert ist, Erregungen zu erzeugen, zu empfangen und zu schalten. In den nachfolgenden Vorträgen wird darauf eingegangen, wie sich diese Funktionen nicht nur im morphologischen, sondern auch im chemischen Aufbau widerspiegeln und welche von den allgemein möglichen und potentiell in jedem Protoplasma angelegten Prozessen nun für deren Erfüllung ausgewählt sind. Behandelt werden «Chemische Komponenten der Nervenzellen und ihre Veränderungen im Alter und während der Funktion» (H. HYDÉN, Göteborg), «Der chemische Aufbau der Nervenzelle und der Nervenfasern» (E. KLENK, Köln), «Der Energiestoffwechsel des Nervengewebes und sein Zusammenhang mit der Funktion» (H. WEIL-MALHERBE, Nr. Wickford/England), «Energieumsatz des Gehirns *in situ* unter aeroben und anaeroben Bedingungen» (E. OPITZ, Kiel), «Neuere Theorien der Nervenleitung» (R. STÄMPFLI, Bern) und «Wechselwirkung zwischen Gehirn und Leber» (E. ALBERT, Frankfurt). Papier und Druck sind alte Springer-Qualität.

CH. SCHWEIZER

Dechema-Erfahrungsaustausch «Destillieren – Betriebstechnik». Von K. THORMANN. 71 Seiten. Verlag Dechema, Frankfurt a. M. 1952. Geheftet DM 28.40. – In dieser neuen Mappe des bekannten Dechema-Erfahrungsaustausches werden in knapper Form die Bezeichnungen, Rechenvorschriften, Erfahrungswerte und zahlreiche bewährte Konstruktionen erläutert, deren der Apparatebauer für die Konstruktion und der Betriebsmann für den günstigsten Einsatz und die Wartung von Destillations- und Rektifikationsanlagen bedarf. Nach einer Übersicht über die Bezeichnungen und einem kurzen Abriss der Theorie der Lösungen werden die verschiedenen Konstruktionen der Boden- und Füllkörperkolonnen sowie der Verdampfer und Kondensatoren eingehend erläutert. Anschließend werden die verschiedenen Arbeitsweisen, wie einfache Blasendestillation, Gleich- und Gegenstromdestillation, kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren, das Arbeiten mit mehreren Kolonnen sowie Fragen der Regelungstechnik, behandelt. Zum Schluß wird noch auf einige Sondergebiete, so die Destillation mit Über- und Unterdruck, die azeotrope und extraktive Destillation sowie die Luft- und Gaszerlegung, kurz hingewiesen. Entsprechend dem Zweck des Dechema-Erfahrungsaustausches wendet sich auch die vorliegende Mappe an den Ingenieur, der mit den Grundtatsachen der thermischen Trennprozesse bereits vertraut ist. Gerade für ihn werden die kurzen, prägnanten Angaben und Definitionen, das 141 Nummern umfassende Lite-

raturverzeichnis, das zahlreiche in- und ausländische Arbeiten hauptsächlich aus den letzten zehn bis zwanzig Jahren umfaßt, und das Sachverzeichnis von großem praktischem Nutzen sein.

P. GRASSMANN

Mikroskopische und chemische Organisation der Zelle. VI + 102 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1952. Broschiert DM 9.60. – Die Deutsche Gesellschaft für Physiologische Chemie organisiert seit einigen Jahren im deutschen Städtchen Mosbach (Baden) jährlich Kolloquien über aktuelle Themen der Physiologischen Chemie. Das vorliegende Bändchen enthält fünf Vorträge, welche 1951 über «Mikroskopische und chemische Organisation der Zelle» gehalten worden sind. – F. E. LEHMANN (Bern) bespricht als Einführung die mikroskopischen und submikroskopischen Bauelemente der Zelle und die physikalischen und chemischen Methoden ihrer Erforschung. K. LANG (Mainz) behandelt die Lokalisation der Fermente und der Stoffwechselprozesse in den einzelnen Zellbestandteilen. Diesem Vortrag ist eine nützliche Tabelle mit Literaturangaben über die Fermentverteilung innerhalb der Zelle beigelegt. Der dritte Vortrag von K. FELIX (Frankfurt a. M.) ist den Nucleoproteinen und Nucleoproteiden gewidmet. Im besonderen werden die Nucleoproteine aus Fischespermien analysiert und die Verteilung der Aminosäuren im Proteinanteil studiert. Der Vortrag von G. SCHRAMM (Tübingen) gibt eine gute Übersicht über die verschiedenen chemischen, physikalischen und fermentativen Untersuchungsmethoden der beiden Arten von Nucleinsäuren. Die besondere Frage der Zellkernäquivalente der Bakterien behandelt G. PIEKARSKY (Bonn). Bei Verwendung der FEULGENschen Nucleinfärbung lassen sich in den Bakterien Körperchen nachweisen, die Desoxyribosenucleinsäure enthalten und funktionell wahrscheinlich mit dem Kern identisch sind. In bezug auf die Verteilung der Ribosenucleinsäure lassen sich zwei Klassen von Bakterien unterscheiden: solche, bei denen die Ribosenucleinsäure diffus verteilt ist, und solche, bei denen sie am gleichen Ort wie die Desoxyribosenucleinsäure lokalisiert sind. Die Vorträge geben eine gute Einführung in die Probleme der modernen Cytologie.

B. EXER

Analytische Chemie der Plaste (Kunststoff-Analyse). Von K. THINIUS. VIII + 480 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1952. Gebunden DM 58.50. – Die Anwendung von Kunststoffen hat in den letzten Jahrzehnten eine erstaunliche Entwicklung erfahren; ihre analytische Behandlung, die mit den klassischen Methoden allein nicht auskommt, ist dagegen vernachlässigt worden. Das vorliegende Buch liefert eine gute Übersicht praktisch wichtiger Prüfungs- und Untersuchungsmethoden für monomere und polymere Ausgangsmaterialien, für Halbfabrikate und für Fertigprodukte. – Statt eines eigentlichen Analyseenganges weisen fünf Grundreaktionen dem Analytiker den Weg, den er gehen muß, um mit Hilfe charakteristischer Gruppenreaktionen in Verbindung mit analytischen, kolloidchemischen und technologischen Verfahren die gestellten Probleme zu lösen. Methoden zur Bestimmung der Makromolekularstrukturen fehlen. – Ausführlich werden Cellulosederivate und Polyvinylverbindungen behandelt, etwas summarischer Phenoplaste, Amidoplaste, Polyamide, Polyurethane und natürliche vorkommende Polymere. Silikone, Äthoxylharze und ungesättigte Polyester sind nicht berücksichtigt. Die Ausführungen beziehen sich meist auf bestimmte deutsche Handelsprodukte. So wird z. B. im Sachregister bei Chlorkautschuk auf «Pergut» verwiesen, als ob es nicht selbst in Deutschland auch andere Marken gäbe. Einige russische Zitate zeigen beiläufig, daß man sich auch bei den Sowjets für derartige Pro-

bleme interessiert. Dagegen scheint dem Verfasser die englische und amerikanische Fachliteratur nicht vollständig zur Verfügung gestanden zu haben. – Zusammenfassend sei festgestellt, daß das Buch eine Menge analytischer Verfahren und praktischer Hinweise zur Identifizierung von Kunststoffen und zur Prüfung ihrer Reinheit enthält, so daß es eine fühlbare Lücke im Schrifttum auszufüllen vermag. Hersteller und Verbraucher von Plasten können dem Verfasser dankbar dafür sein, daß er aus dem Schatze reicher persönlicher Erfahrungen heraus diese Zusammenstellung gewagt hat. Druck und Ausstattung des Buches sind ausgezeichnet. A. V. BLUM

Fundamental Principles of Polymerisation. Von G. F. D'ALELIO. X + 517 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1952. Gebunden \$ 10.—. – Es dürfte heute nur noch wenigen Fachleuten möglich sein, laufend das sehr ausgedehnte, in einer Unzahl von Zeitschriften und anderen Publikationen niedergelegte Schrifttum über Bildungsweisen, Konstitution und Eigenschaften makromolekularer Verbindungen vollständig zu verfolgen. Deshalb ist zweifellos ein Bedürfnis nach zuverlässigen Monographien vorhanden, welche den heutigen Stand der Erkenntnis festhalten und die großen Leitlinien aufdecken, nach denen sich die weitere Entwicklung vollzieht. In diesem Sinne bedeutet das hier besprochene Buch von D'ALELIO eine sehr willkommene Bereicherung der Fachliteratur und kann daher denjenigen Lesern, die aus Zeitmangel auf ein eingehendes Studium der Originalliteratur verzichten müssen, sehr gute Dienste leisten. Es erscheint auch durchaus geeignet, um Interessenten anderer Fachrichtungen wie auch Studierende in die grundlegenden Gedankengänge makromolekularer Forschung einzuführen. – Unterstützt durch klar gezeichnete Diagramme und Formelbilder, behandelt das sehr anregend und flüssig geschriebene Buch in den einführenden drei Kapiteln zunächst die Aufbauprinzipien makromolekularer Verbindungen, die Beweise für deren Struktur und die zu ihnen führenden Reaktionsfolgen. In einem weiteren, umfangreichen Kapitel wird der Einfluß des Molekulargewichtes und der Konstitution auf die Eigenschaften makromolekularer Verbindungen behandelt, wobei die Bedeutung der Polymolekularität besondere Berücksichtigung erfährt. Die zur Ermittlung der Molekulargewichte angewendeten chemischen und physikalischen Bestimmungsmethoden bilden den Inhalt des siebenten Kapitels. In drei weiteren Kapiteln sind die Polymerisations- und Kondensationsreaktionen vom kinetischen Gesichtspunkte aus behandelt, die zwei Schlußkapitel betreffen die Polymerisationen in dispersen Systemen, die Kopolymerisation und die Stabilität der Polymeren. – Mit besonderer Befriedigung stellt man anhand der jedem Kapitel beigegebenen, umfangreichen Literaturverzeichnisse fest, daß auch die deutschsprachige Literatur in sehr weitgehender Weise mitberücksichtigt ist, wodurch neben den Verdiensten angelsächsischer Forscher auch der Anteil Europas, vor allem der Schule STAUDINGERS, die gerechte Würdigung erfährt. Der Verlag hat sich durch die gute Ausstattung ein besonderes Verdienst erworben. K. FREY

Mineralöle und verwandte Produkte. Herausgegeben von C. ZERBE. L + 1525 Seiten. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen und Heidelberg 1952. Gebunden DM 192.—. – Zweck dieses umfangreichen Handbuches ist es, die in vielen Zeitschriften und Büchern zerstreuten neuesten Erkenntnisse über die Untersuchung, Kennzeichnung und Bewertung von Mineralölen in einem Handbuch für das Laboratorium zusammenzufassen. Auch die Fette, Wachse und Harze werden behandelt, weil sie mit den Mineralölen chemisch verwandt sind oder ähnlich wie diese verwendet werden. Den einzelnen Abschnitten ist eine kurze Übersicht über den jeweiligen Stand der Technik vorangestellt, die darüber Auskunft gibt, auf welche Merkmale bei der Untersuchung nicht nur hinsichtlich Herkunft, Gewinnung und Arbeitsweise, sondern auch bezüglich der Prüfungsmethodik und Analysencharakteristik besonders zu achten ist. Durch ent-

sprechende Literaturhinweise wurde die Möglichkeit gegeben, sich auch über wichtige analytische Erkenntnisse, die im Rahmen dieses Buches nicht ausführlich genug behandelt werden konnten, eingehender zu unterrichten. Bei den Analysemethoden wurden neben den deutschen Normenvorschriften die ausländischen Erfahrungen, insbesondere die auf dem Erdölgebiet von der American Society for Testing Materials (A.S.T.M.-Methoden) und vom Institute of Petroleum, London (I.P.-Methoden) standardisierten Analysenvorschriften, praktisch lückenlos berücksichtigt. Das Gebiet der fetten Öle und der verwandten Stoffgruppen wurde so weit berücksichtigt, als es im Rahmen eines Grenzgebietes für die Laboratoriumspraxis der Mineralöle erforderlich ist. Die am Fuße der Seiten angebrachten Literaturhinweise sind so reichlich, daß sie in einigen Fällen fast die Hälfte der Seite einnehmen. Auch das Sachverzeichnis ist sehr ausführlich und umfaßt 93 Seiten. In einem Anhang sind Atomgewichte, stöchiometrische Faktoren zur Berechnung von Analyseergebnissen, Molekulargewichte und Neutralisationszahl gesättigter Monocarbonsäuren, Dichte und Konzentration von Säuren und Laugen, Mischungsregel und Umrechnungen von Maßeinheiten zusammengestellt. Die vom Deutschen Normenausschuß (DIN), von Österreichischen Normenausschuß, der American Society for Testing Materials und dem Institute of Petroleum in London herausgegebenen Normenvorschriften sind in besonderen Verzeichnissen aufgeführt. Die Ausstattung ist vorzüglich. CH. SCHWEIZER

Chemie und Technik der Vitamine. Von H. VOGEL. 3. Auflage. Bearbeitet von H. KNOBLOCH. 2. Band: Die wasserlöslichen Vitamine. 1. Lieferung. 160 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1953. Geheftet DM 26.—. – Um dem Leser auch die neuesten Forschungsergebnisse zugänglich zu machen, hat sich der Verlag entschlossen, den zweiten Band dieses Werkes in Einzellieferungen von je 160 Seiten erscheinen zu lassen, da auf diese Weise die Zeit zwischen der Fertigstellung des Manuskriptes und dem Erscheinen der Lieferungen beträchtlich abgekürzt werden kann. Die vorliegende erste Lieferung enthält den Abschnitt Vitamin B₁ und den Anfang des Abschnittes Vitamin B₂. Am Abschnitt Vitamin B₁ sei gezeigt, welch reichhaltiges Material hier geboten wird: Geschichte, Vorkommen, Konstitution, Synthese, Eigenschaften, enzymatischer Abbau (wobei auch Vorkommen, Gewinnung und Eigenschaften des hierbei wirksamen Enzyms, der Thiaminase, behandelt wird), Derivate, Nachweis und Bestimmung, Einheiten, Bedarf, Pharmakologie, Biosynthese, biologischer Abbau, Wirkungsweise, Antivitamine B₁, Zusammenhänge mit anderen Wirkstoffen, Vitamin B₁ und Mikroorganismen, Technologie, Vitaminisierung von Lebensmitteln und Vitaminpräparate. Den Abschluß dieses Abschnittes wird von einem 17 Seiten umfassenden Verzeichnis der Patente über B₁ und einem 1107 Zitate berücksichtigenden Literaturverzeichnis abgeschlossen. Es scheint sich also um eine sehr viel versprechende Veröffentlichung zu handeln. CH. SCHWEIZER

Chemische Textilfasern, Filme und Folien. Herausgegeben von R. PUMMERER. Lieferung 7. 160 Seiten. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1953. Geheftet DM 20.—. – In dieser Lieferung wird das Kapitel über Ausrüstung beendet. Dann werden Waschen und Bleichen der chemischen Fasern in Industrie und Haushalt, die Eigenschaften der Textilglasfäden und die analytisch-chemische Prüfung von chemischen Fasern besprochen, worauf noch das Kapitel über mechanisch-technologische Prüfungen angeschnitten wird. CH. SCHWEIZER

Chemische Textilfasern, Filme und Folien. Herausgegeben von R. PUMMERER. Lieferung 5 und 6. Je 160 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1952. Geheftet je DM 20.—. – In der 5. Lieferung werden die Fasern aus Polyvinylalkohol fertig behandelt und sodann noch die Fasern aus Polyamiden besprochen. Dann folgen besondere Abschnitte über Schlichten

von Reyon, Zellwolle und synthetischen Fasern, sowie die chemischen Fasern und Reyon als Textilrohstoffe in Verarbeitung und Einsatz. Überleitend zur 6. Lieferung kommt das Färben und Bedrucken der chemischen Fasern zur Sprache, worauf noch mit einem Abschnitt über die Ausrüstung begonnen wird.

CII. SCHWEIZER

Grundriß der Technologie der synthetischen Hochmolekularen. Von R. HOUWINK. XI + 292 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1952. Gebunden DM 14.50. – Neben der populären Einführung in das Kunststoffgebiet von E. V. SCHMID (Chimia 3, 222; 1949) liegt nun auch eine solche für höhere wissenschaftliche Ansprüche vor. Im wesentlichen handelt es sich um eine ziemlich genaue Übersetzung der 1949 erschienenen englischen Ausgabe. Neuere Literaturangaben werden im allgemeinen nicht gemacht; nur ganz vereinzelt werden neuere Bücher erwähnt. Auf die beiden neuen Abarten der Emulsionspolymerisation, die Tieftemperatur- und die Redoxpolymerisation, sowie die Alfinpolymerisation wird nicht eingegangen. Vergeblich suchen wir nach Äthoxylin- oder Epoxyharzen (Araldit) und styrolisierten Ölen und Alkydharzen. Die Verwendung von Polyacrylnitril als Krilium wird nicht erwähnt. In der Formel für Polyurethan auf Seite 241 (Abb. 174) fehlt ein Wasserstoffatom. Großer Wert wird auf die Grundprinzipien dieses wichtigen Gebietes gelegt, um den Leser in die Lage zu versetzen, die technologischen Beziehungen dieser Stoffklasse zu verstehen und die Untersuchungsergebnisse und die Eigenschaften der Fertigprodukte vom Standpunkt dieser Grundlagen aus zu deuten. Dieses Ziel dürfte mit diesem sehr gut ausgestatteten Buch in sehr befriedigender Weise erreicht worden sein.

CII. SCHWEIZER

Chemisches Praktikum. Von E. LEHMANN. 3. Auflage. VIII + 152 Seiten. Verlag Paul Parey, Berlin 1952. Geheftet DM 9.80. – Es handelt sich um eine kurzgefaßte praktische Einführung in die anorganische, analytische und organische Chemie für Studierende mit Chemie als Nebenfach, im besondern für Studierende der Landwirtschaft, der Tierheilkunde, des Gartenbaues und der landwirtschaftlichen Gewerbe. Behandelt werden: die wichtigsten Geräte und ihre Handhabung, die wichtigsten Metalloide und Metalle, ihre Verbindungen und ihr Nachweis, der Gang der Analyse, sowie Versuche zur organischen Chemie. – Wenn schon im anorganischen Teil das analytische Verhalten der Stoffe im Vordergrund steht, ist doch dafür gesorgt, daß durch Einflechtung von präparativen Arbeiten und Versuchen auch weitere Stoffeigenschaften kennengelernt werden. Die Stoffauswahl trägt den obengenannten Studienrichtungen Rechnung. – Das Erscheinen der dritten Auflage zeigt, daß ein Bedürfnis nach einer abgekürzten prak-

tischen Einführung in die Chemie besteht. Das Büchlein kann Studierenden der Landwirtschaft und verwandten Fachrichtungen als praktische Einführung in die Chemie nützliche Dienste leisten.

W. BUSER

Korrigenda

Organic Chemistry. Von A. F. HOLLEMAN und J. P. WIBAUT. 660 Seiten. Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam 1951. Gebunden f 29.50 (siehe Chimia 7, 44, rechts, Zeile 4, 1953).

Weitere eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Chemische Technologie. Band 5: Metallurgie und Allgemeines. Herausgegeben von E. WINNACKER und E. WEINGAERTNER. XXVII + 846 Seiten. Carl Hanser Verlag, München 1953. Kartoniert DM 71.50, gebunden DM 74.50.

Chemical Process Principles. Von O. A. HOUGEN und K. M. WATSON. XLVIII + 1107 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1950.

Kinetics and Mechanism. A Study of Homogeneous Chemical Reactions. Von A. A. FROST und R. G. PEARSON. VII + 343 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1953. Gebunden \$ 6.-.

Electron Structures of Organic Molecules. Von L. N. FERGUSON. XI + 335 Seiten. Prentice-Hall, Inc., New York 1952.

Small Particle Statistics. An Account of Statistical Methods for the Investigation of Finely Divided Materials. Von G. HERDAN. XXIII + 520 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1953. Gebunden 70 s.

Grundriß der Technischen Chemie. Teil IV: Technische Brennstoffchemie. Von C. KRÖGER. 227 Seiten. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1952. Kartoniert DM 18.80.

Dechema-Monographien. Band 21. Nr. 245–268. Herausgegeben von der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., Frankfurt am Main. 464 Seiten. Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1952. Kartoniert DM 37.50.

Non-Aqueous Solvents. Applications as Media for Chemical Reactions. Von L. F. AUDRIETH und J. KLEINBERG. XII + 284 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London 1953. Gebunden \$ 6.75.

Extraits Referate Relazioni

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

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.0... *Chelationenaustauschharze.* H. P. GREGOR u. a., Ind. Eng. Chem. 44, 2834–9 (1952). – Im Gegensatz zu den bisherigen Ionenaustauschern, welche nur eine selektive Wirkung für verschiedene Ionengruppen haben, hat man im m-Phenylendiglycin-formaldehyd-harz ein Produkt gefunden, das für gewisse Ionen der Metallgruppe spezifisch ist. Außerdem kann durch Veränderung des pH die Spezifität für Metallionen verändert werden.

C. S.

66.0... *Amphotere Ionenaustauschharze.* T. ALFREY u. a., J. Amer. Chem. Soc. 74, 436–8, 438–41 (1952); nach Ind. Eng. Chem. 45, 84 (1953). – Es wurden amphotere synthetische Austauschharze beschrieben, welche je nach dem pH Kationen oder Anionen adsorbieren.

C. S.

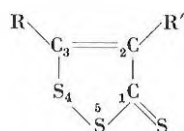
66.01... *Fabrikanlagen für mehrfache Verwendungszwecke.* Symposium, Ind. Eng. Chem. 44, 2813–33 (1952). – Das Interesse an Fabrikanlagen für mehrfache Verwendungszwecke sowohl zur Herstellung verschiedener Chemikalien als auch für halbertechnische Versuchszwecke ist in stetigem Steigen begriffen. Im vorliegenden Symposium finden wir eine Menge grundlegender Angaben über solche Betriebe.

C. S.

66.07... *Aerosole*. F. G. S. WHITEFIELD u. a., *Times Rev. Ind.* 24-7 (August 1952). – Aerosole (Acrodispersoide) sind kolloide Systeme, deren Dispersionsmittel ein Gas ist. Der disperse Anteil kann flüssig («Nebel»), fest («Staub») oder ein Gemisch von beiden (Rauch) sein. Die Herstellung der Aerosole erfolgt durch Dispersion oder Kondensation. Diese kann dadurch erfolgen, daß man den zu dispergierenden Stoff zunächst verdampft und dann den Dampf plötzlich wieder abkühlt. Kondensation tritt auch ein, wenn man Tröpfchen einer Lösung einer nichtflüchtigen Substanz in einem flüchtigen Lösungsmittel in die Luft versprüht. Da bei der praktischen Anwendung zum Versprühen verschiedener Substanzen das Ausgangsmaterial in fester Form vorliegt, muß zuerst eine Dispersion vorgenommen werden, auch wenn das Aerosol schließlich durch Kondensation gebildet wird. Die Dispersion kann durch Zerstäuben mittels Flüssigkeiten aus einem Zerstäuber oder aus Spezialdüsen in Luft oder in ein anderes Gas vorgenommen werden. Die Dispersion fester Stoffe läßt sich aber auch mittels Preßluft oder anderen komprimierten Gasen (Freon, CO₂) durchführen. Für die Herstellung insektizider Aerosole erfreut sich die Verdampfung wachsender Beliebtheit. Aerosole finden außer zur Insektenbekämpfung auch in der Medizin zur Luftsterilisierung und für Inhalationszwecke Verwendung. Ein durch Verdampfen von Silberjodid entstehendes Aerosol soll die Keime für künstliche Regenbildung liefern. Die Umkehrung dieser Methoden ist die Zerstörung natürlicher (Nebel) und industriell erzeugter (Rauch) Aerosole. Diese Entnebelung oder Zerstäubung erfolgt bekanntlich auf mechanischem Wege (Staubabscheider in Form von Staubfiltern, Staubwäschern, Flichkraftabscheidern mit plötzlichem Richtungswechsel des Gasstromes, Staubkaminen usw.) oder im elektrischen Feld hoher Spannung (COTTELL-Effekt). C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.0... *Über die Sparbeizwirkung der Trithione*. A. LÜTTINGHAUS und H. GOETZE, *Angew. Chem.* 64, 661-70 (1952). – Beim Beizen von Metallen hat man seit über hundert Jahren die Beobachtung gemacht, daß gewisse Zusätze (z. B. Kleie) den Angriff des Metalls durch die Säure bei weitgehend ungestörter Auflösung des oxydischen Zunders zu unterdrücken vermögen. Inzwischen wurde für eine ganze Reihe von solchen Stoffen der Patentschutz beansprucht. Den besten bekannten Inhibitoren sind aber bei Eisen, besonders in Salzsäure und bei hohen Temperaturen, die Trithione überlegen. Als solche bezeichnet man organische Verbindungen mit drei Schwefelatomen in der Molekel und folgendem Grundringsystem:



Sie zeigen auch bei Zink und Aluminium eine Inhibitorwirkung, die sich aber meist in mäßigen Grenzen hält und durch Reduktion bald aufgehoben wird. Durch Inhibitorengemische kann eine Verstärkung der Wirkung erzielt werden. C. S.

669.1... *Aluminisierung schützt Metalle bei erhöhten Temperaturen*. L. E. KUNKLER, *Materials & Methods* 36, 210, 212, 214 (1952). – Durch Aufspritzen einer 0,15 bis 0,25 mm dicken Al-Schicht, Behandeln mit Wasserglas und 20-30minütiges Glühen bei 800° erhalten Eisengegenstände eine wärmebeständige Schutzschicht, die bis 800° wirksam ist. Der Überzug besteht aus drei Schichten, deren äußerste eine Al-Oxidschicht ist. Bei Temperaturen über 1000° diffundiert das Al zu stark in das Fe, und der Schutz wird unwirksam. Bei Gußeisen mit großer Wärmeausdehnung springt die Schutzschicht leicht, und

über 800° entsteht mit dem Kohlenstoff aus dem Eisen Al-Carbid. (Verschiedene ungenaue Angaben.) H. KELLER

669.1... *Ugine-Séjournet-Verfahren zum Strangpressen von Eisen und Stahl*. H. A. K., *Ind. Eng. Chem.* 44, Nr. 12, 18A (1952). – Neben den üblichen Verfahren des Verformens von Eisen und Stahl durch Walzen, Schmieden, Ziehen und Gießen läßt sich ähnlich wie bei plastischen Massen und weichen Metallen auch das Strangpressen anwenden, wenn man an Stelle der sonst üblichen Schmiedemittel Glas verwendet. Auf diese Weise wird auch mit Hartmetallen ein gleichmäßiger Metallfluß erzielt, und der gebildete Strang bricht nicht so leicht ab. C. S.

669.1... *Glasemaillierung von Gußeisen und Stahl*. J. W. G. PEDDER, *Times Rev. Ind.* 22-4 (Februar 1952). – Überzüge aus Glas- oder Porzellanemailen werden namentlich auf Gußeisen oder Stahlblechen angebracht. Die Rohstoffe werden wie bei der Glasfabrikation zusammengeschmolzen und dann in kaltes Wasser einlaufen gelassen, wodurch sie «gefrittet» werden, d. h. zu feinem Pulver zerfallen. Das Aufbringen der in Kugelmühlen feingemahlenden Fritte auf die Metalloberfläche erfolgt nach dem Trocken- oder Naßverfahren. Beim Trockenverfahren wird das trockene Pulver auf das auf Rotglut erhitzte Gußeisen aufgebracht. Das Naßverfahren erlaubt die Anwendung von mit Wasser angeschriebenem Pulver, das man kalt aufträgt und dann erst auf Rotglut erhitzt. Das Pulver kann an den Stellen, wo man keinen Emailüberzug wünscht, leicht wieder entfernt werden. Im Gegensatz zum Trockenverfahren können beim Naßverfahren auch mehrfarbige Überzüge erhalten werden. Während die ersten Emailen für Gußeisen Bleioxyd enthielten, wurde dieses in letzter Zeit durch Zinkoxyd verdrängt, wobei gleichzeitig die Zusätze von Soda, Pottasche und Calcium erhöht wurden. Während ursprünglich zum Undurchsichtigmachen etwas Antimon zugesetzt wurde, ist es jetzt üblich, zu diesem Zweck einen Zinnoxidzusatz von 5 % und mehr zu verwenden. Ein Zusatz von Cadmiumselenid ergibt eine leuchtendrote Farbe mit bleifreiem Email; in Gegenwart von Blei entsteht eine schwarze Farbe. Rote bleihaltige Emailen können nur mit Cassiuschem Purpur erhalten werden, was aber praktisch unverhältnismäßig teuer zu stehen kommt. Durch das Naßverfahren wurde nicht nur die Anwendungsmöglichkeit von Glasemailen bedeutend erweitert, sondern auch die Überzüge verbessert. Fortschritte in der Dauerhaftigkeit wurden mit Lithium, Titan und Zirkon erzielt. Selbststrübende Überzüge für Eisenbleche wurden auf Grund eines Titanzusatzes erzielt. Der hauptsächlichste Unterschied des Anbringens von Emailüberzügen auf Gußeisen und auf Stahlblechen beruht darauf, daß Gußeisen getempert und mit Sand- oder Metallpulverstrahlengelassen geglättet werden müssen, während Stahl entfettet, mit Säuren gebeizt und in einem neutralisierenden Bad gewaschen wird. C. S.

669.71... *Gesintertes Aluminium mit hoher Warmfestigkeit*. R. IRMANN, *Metallurgia (Manchester)* 46, 125-33 (1952). – Gesinterte Metalle erreichen gewöhnlich nicht die Festigkeit der kaltverfestigten Metalle. Beim Al ist es gerade umgekehrt auf Grund seines Oxydgehaltes. Die Festigkeit des gesinterten Al (SAP) steigt mit zunehmendem Oxydgehalt, welcher seinerseits von der Teilchengröße abhängt. Auffallend ist die höhere Festigkeit des SAP, verglichen mit Avional und der Y-Legierung, bei Temperaturen über 200°, was mit dem Oxydgehalt zusammenhängt, der ein Kornwachstum oder eine Rekristallisation verhindert. H. KELLER

669.71... *Verzinnung von Aluminium mit Hilfe von Ultraschall*. P. WENK und H. BOLJAHN, *Z. Metallkde.* 43, 322-4 (1952). – Zum Verzinnen bzw. Lötten von Al-Teilen mit Hilfe von Ultraschall wird das Werkstück auf 250° erwärmt. Das aufgetragene Zinn schmilzt und wird mit dem vibrierenden

Lötgriffel verstrichen. Der Lötgriffel, der die hochfrequenten elektrischen Schwingungen in Ultraschallschwingungen umwandelt, besteht aus Nickel und kann gegen andere Formen ausgetauscht werden, die aber alle die gleiche Eigenfrequenz haben müssen. Mit zunehmender Einwirkungsdauer des Ultraschalles beim Löten tritt eine verstärkte Aufrauung der Al-Oberfläche ein.

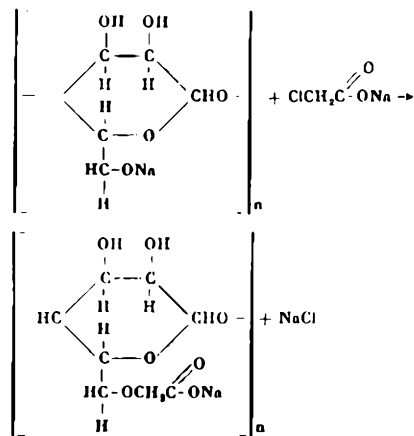
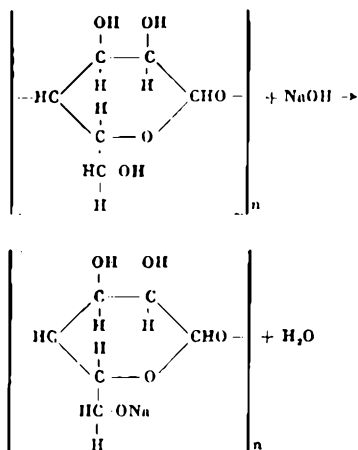
H. KELLEN

669.71... *Das Alodine-Verfahren*. H. KETTERL, Aluminium (Düsseldorf) 28, 346-9 (1952). – Als Korrosionsschutz für Al und Al-Legierungen tritt immer mehr das Alodine-Verfahren wegen seiner einfachen, kurzen und billigen Handhabung in Konkurrenz zur anodischen Oxydation. Durch Auftragen der Alodine-Lösung bei Temperaturen bis 50° durch Tauchen, Spritzen oder Bürsten nach vorheriger Reinigung entsteht eine dichte, harte Schicht von 0,3 bis 0,5 μ , die aus Al- und Chromphosphaten und Fluoriden besteht. Die Schicht haftet sehr gut auf dem Metall und besitzt eine gutes Haftvermögen für Lacke und Farben; eine Nachbehandlung ist dabei nicht nötig. Das Alodine-Verfahren wird bis jetzt besonders angewendet in der Konservendosenindustrie, im Flugzeugbau, bei Jalousien und bei Verbundwerkstoffen, die eine chemische Behandlung durch Eintauchen nicht ertragen. H. KELLEN

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

661.72... *Ternäre Flüssigkeitssysteme: 3-Heptanol-Wasser-Essigsäure und 3-Heptanol-Wasser-Äthylalkohol*. C. M. QUALLINE und M. VAN WINKLE, Ind. Eng. Chem. 44, 1668-70 (1952). – Das leicht zugängliche 3-Heptanol eignet sich zur selektiven Extraktion von Äthylalkohol oder Essigsäure, welche durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen erhalten werden und deren Abtrennung bisher Schwierigkeiten machte. C. S.

661.728... *Carboxymethylcellulose*. R. N. HADER u. a., Ind. Eng. Chem. 44, 2803-12 (1952). – Carboxymethylcellulose wurde schon früher in kleinen Mengen für zahlreiche Zwecke in der Textil-, Papier- und Lebensmittelindustrie sowie bei der Herstellung von Arzneimitteln und kosmetischen Erzeugnissen, keramischen Produkten, Lederwaren, Farben und Lacken, Filmen und Fasern sowie Klebmitteln verwendet. Seit man aber erkannt hat, daß sie die Wirkung von Seifen und synthetischen Reinigungsmitteln stark begünstigt, ist sie zu einem großtechnischen Produkt geworden. Die Herstellung von Natriumcarboxymethylcellulose besteht im wesentlichen im Einweichen gebleichter Sulfitecellulose in Natronlauge, Auspressen der überflüssigen Flüssigkeit, Zerkleinern der Alkalicellulose und Behandeln mit trockenem Natriummonochloracetat:



Theoretisch können alle drei Hydroxylgruppen jeder Anhydroglucoseeinheit der Cellulosekette mit der Natriumcarboxymethylgruppe substituiert werden. Durch Variieren des Substitutionsgrades, des Polymerisationsgrades der Cellulosekette und des pH des Endproduktes kann man die Eigenschaften den verschiedenartigsten Zwecken anpassen. C. S.

662.7... *Pyrolyse comparée du bois, de la cellulose, de la lignine et des houilles. I. Pyrolyse graduée systématique du bois*. A. GILLET et J. URLINGS, Chim. & Ind. 67, 909-19 (1952). – Dans des expériences précédentes, on avait constaté que les réactions chimiques dont une houille jeune est le siège durant les quelques minutes de la pyrolyse au-dessus de 400°, sont les mêmes – essentiellement – que celles qui se produisent avec une lenteur extrême dans la couche de la houille au cours des âges géologiques. Le présent mémoire expose comment les auteurs ont pu «extrapoler jusqu'au bois» cette proposition vérifiée précédemment pour toutes les houilles à partir des plus jeunes. La pyrolyse commence à 250° et reste incomplète entre 250 et 300°. La pyrolyse complète a lieu à des températures au-dessus de 360°. C. S.

662.73/74... *Zusammensetzung von durch Kohlehydrierung erhaltenem Benzin*. J. FELDMAN und M. ORCHIN, Ind. Eng. Chem. 44, 2852-6 (1952). – In einer großen Versuchsanlage, die während mehrerer Jahre arbeitete, wurde festgestellt, daß die Dampfphase aus 58 Gewichtsprozenten C₉- bis C₈-Kohlenwasserstoffen besteht und daß dieser Anteil aus 19,0 % Paraffinen, 49,9 % Naphtenen und 31,2 % aromatischen Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt ist. Das durch Kohlehydrierung erhaltene Benzin kann unverkennbar eine wertvolle Quelle für Benzol, Toluol und aromatische Kohlenwasserstoffe mit acht Kohlenstoffatomen darstellen. Während bei der trockenen Destillation auf eine Tonne aschefreie Kohle etwa 2 Gallonen Benzol erhalten wurden, ergab das gleiche Kohlegewicht durch Hydrierung etwa 18 Gallonen. C. S.

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

663.5... *Einwirkung von Kathodenstrahlen hoher Spannung auf Cellulose*. J. F. SAEMAN und M. A. MILLETT, Ind. Eng. Chem. 44, 2848-52 (1952). – Die Bestrahlung von Cellulose mit Kathodenstrahlen hoher Spannung verursacht Depolymerisierung, Reduktion der Kristallinität und weitgehende Zersetzung. Im allgemeinen ist die für chemische Veränderungen in organischen Stoffen notwendige Dosierung der ionisierenden Strahlen zu hoch für eine praktische Anwendung, wenn es sich nicht nur um die Unterstützung einer chemischen Reaktion handelt. So konnte man bei der gewöhnlichen Hydrolyse von Baumwollintere mit verdünnter Säure durch Nachhilfe mit Bestrahlung eine Zuckerausbeute bis zu 65 % erzielen, die bei-

nahe dem dreifachen Wert gegenüber dem nichtbestrahlten Parallelversuch entsprach. Die entsprechende Ausbeute aus gereinigtem Zellstoff betrug über 70 %. C. S.

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

615.32... *Succus Liquiritiae* bei Morbus Addison und *Ulcus ventriculi et duodeni*. Schweiz. Apoth. Ztg. 90, 609–10 (1952). – Während des letzten Krieges wurde festgestellt, daß 2 Teile aus der Droge *Radix Liquiritiae* hergestellter Süßholzwextrakt mit 1 Teil Wasser eine schmerzstillende und therapeutische Wirkung bei *Ulcus ventriculi et duodeni* aufweisen. Von dieser Medizin wurde dreimal täglich ein Teelöffel auf nüchternen Magen gegeben. Der spasmolytische Wirkstoff des Süßholzwextraktes, der zur Ausheilung des Magengeschwürs führt, ist bisher noch unbekannt. Kürzlich gelang es auch, mit Süßholzwextrakt bei einem Fall von ADDISONscher Krankheit (Nebennierenrindeninsuffizienz) eine desoxycorticosteronähnliche Wirkung zu erzielen. Diese scheint aber nur dann einzutreten, wenn noch ein Teil des Nebennierenrindengewebes funktionsfähig erhalten ist. Auch hier ist noch nicht sicher erforscht, auf welchem Bestandteil diese Wirkung beruht, doch handelt es sich in diesem Falle wahrscheinlich um das Glycyrrhizin. C. S.

615.37... Todesfälle infolge Superinfektionen bei der Antibiotikatherapie. G. BERNHART, Schweiz. med. Wschr. 82, 1335–7 (1952). – Wie seinerzeit bei den Sulfonamiden, kennen wir heute von allen Antibiotica Nebenerscheinungen, welche vorwiegend auf deren antigene Eigenschaften und die damit verbundenen allergischen Reaktionen zurückzuführen sind. Postoperativ angewendet können sie aber auch den Nährboden für neue Infektionen, sogenannte Superinfektionen, namentlich mit *Staphylococcus aureus haemolyticus*, vorbereiten. Solche Staphylokokkeninfektionen äußern sich nach einigen Tagen durch schwerste wässrige, gelatinöse Durchfälle und können schließlich zum Tode führen. Die postoperative Behandlung mit den neuen Antibiotica und ganz besonders mit Terramycin sollte auf höchstens zwei bis drei Tage beschränkt werden. Muß die Therapie länger fortgesetzt werden, so empfiehlt es sich, die Antibiotica nach zwei Tagen zu wechseln oder durch Sulfonamide zu ersetzen. Vor zu massiver und langdauernder Therapie mit Antibiotica muß besonders bei alten Patienten gewarnt werden. C. S.

Kautschuk und Kunststoffe
Caoutchouc et autres matières plastiques

667.6/.8... *Modern Methods of the Application of Anstrichstoffen*. P. BERNHART, Neue Zürcher Ztg. Nr. 1839, 27.8.1953. – Die Applikation von Nitrolackfarben, Öllackfarben, Kunstharzlackfarben oder Klarlacken auf serienmäßig hergestellte Werkstücke erfolgt heute sozusagen ausschließlich durch Spritzen oder Tauchen.

Beim *Kaltspritzen* müssen die Lacke vorher mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt werden. Durch einfaches Erwärmen kann die Viskosität soweit herabgesetzt werden, daß beträchtliche Mengen Lösungsmittel eingespart werden. Geeignete Präparate lassen sich unter Umständen sogar ohne eine Beimischung von Verdünnern zerstäuben.

Nach einer längeren Entwicklungsperiode erhält nun auch das *Heißspritzen* eine immer größere Bedeutung. Um einen gleichmäßigen Überzug zu erzielen, muß beim Heißspritzen dem Lack ein geeigneter, nicht allzu rasch verdunstender Spezialverdünner beigemischt werden. Die Widerstandsfähigkeit der auf diese Weise angebrachten Farb- und Lackschichten gegenüber mechanischen und atmosphärischen Einflüssen ist bedeutend besser. Außerdem werden in Zeiteinheit bedeutend mehr Stücke fertiggestellt.

Erhebliche Bedeutung haben auch die *elektrostatischen Spritzverfahren* erreicht. Dabei wird das Spritzmaterial in einer Kam-

mer in ein elektrostatisches Feld zerstäubt. Bei der hohen Spannung, die angewendet wird, findet an der negativen Elektrode eine sogenannte Korona-Entladung statt. Dies führt zu einer Emission von Elektronen, welche unter dem Einfluß des elektrostatischen Feldes danach streben, die Elektrode mit entgegengesetzter Polarität – in diesem Falle dargestellt durch das Werkstück – zu erreichen. Wenn die Elektronen bzw. Ionen mit den Farbpartikeln, welche in dem ionisierten Felde schweben, kollidieren, heften sie sich an diese und vereinigen ihre negative Ladung mit derjenigen der Farb- oder Lackpartikel. Dadurch werden diese gezwungen, sich in der Richtung des positiv gepolten und geerdeten Werkstückes zu bewegen. Dort schlagen sie sich nieder, verlieren ihre Ladung und verbleiben auf diesem kraft ihres eigenen Adhäsionsvermögens. Die Anziehungskraft ist so groß, daß die neben das Objekt gespritzten Farbteilchen eine Drehung von 180° ausführen und sich dann ebenfalls niederschlagen. Verluste durch Überspritzen werden so weitgehend ausgeschaltet.

Das Aufbringen von Farben und Lacken wird schon seit längerer Zeit durch *Tauchen* der Gegenstände in ein entsprechendes Lack- oder Farbbad vorgenommen. Dieses Verfahren hatte den Nachteil, daß dabei an den behandelten Gegenständen Tropfen und fette Kanten verblieben. Es ist nun aber gelungen, diese in einfacher Weise zu entfernen, indem man die Gegenstände durch ein elektrostatisches Feld wandern läßt (*«elektrostatisches Tropfenabziehen»*). C. S.

668.3/.4... *Gummi-Metall-Verbindungen nach dem Megum-Verfahren*. -pe-, Neue Zürcher Ztg., Nr. 1654, 30.7.1953. – Das Megum-Verfahren (Abkürzung für «Metall-Gummi») ermöglicht eine günstige Bindefestigkeit zwischen metallischen Werkstücken und Kautschukmischungen. Beim Megum-Verfahren gibt es zwei Arten von Bindemitteln. Das eine ist eine Lösung von Chlorkautschuk in Chlorbenzol, das zur Bindung von Perbunan- und Neopren-Mischungen allein Verwendung findet und mit einem Pinsel zwei- bis dreimal dünn und gleichmäßig aufgestrichen wird. Zur Bindung von Naturkautschuk und Buna-S-Mischungen wird außer diesem Bindemittel zusätzlich noch ein zweites Haftmittel verwendet. Hierbei handelt es sich um eine wässrige Paste auf Latexbasis, die als zweite Haftschicht stets auf einen zweimaligen Aufstrich des erstgenannten Haftmittels mit dem Pinsel oder besser mit der Spritzpistole aufgetragen wird. Bei beiden Haftmittelschichten erreicht man eine Beschleunigung der Trocknung durch Erwärmen. C. S.

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

631.8... *Théorie générale des engrais. Analyse géométrique des formules*. J. A. PASTAC, Chim. & Ind. 68, 896–900 (1952). – L'unité dynamique de chaque élément fertilisant (N, P et K) n'est pas un gramme mais un gramme-atome. Les engrais qui renferment une quantité d'atomes de K égale à celle du (N + P) sont des mélanges équilibrés; tous les autres engrais forment la masse des engrais non équilibrés. C. S.

663.2... *Nouveau procédé d'alcoolisation des vins spéciaux par diffusion graduelle des vapeurs alcooliques*. L. DEIRNER et P. BENARD, Ind. Agric. Aliment. 69, 881–6 (1952). – On sait que pour obtenir des vins doux, on arrête la fermentation à un certain moment par l'addition d'alcool. Pour améliorer l'assimilation de l'alcool par le vin, on recommande de faire cette alcoolisation par diffusion graduelle des vapeurs alcooliques, en distillant l'alcool dans le vin refroidi extérieurement par un courant d'eau. Grâce à l'agitation lente du vin, la surface de contact entre le vin et les vapeurs d'alcool, rapidement condensés, est constamment renouvelée. Ce procédé permet d'obtenir au bout d'un ou deux mois des vins dont la qualité correspond à celle de vins de plusieurs mois, voir même d'un an. C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

In diesem ersten Bericht des Jahres 1953 sollen vorerst die Exportziffern der chemischen Industrie im abgelaufenen Jahr aufgeführt und zum Vergleiche auch die Exportzahlen des Jahres 1951 beigelegt werden:

	1951	1952
	Wert in 1000 Franken	
Pharmazeutika	287 500	292 400
Parfümerien	43 900	29 500
Chemikalien zu gewerblichem Gebrauch	136 700	94 800
Anilinfarben und Indigo . .	276 400	179 500
Total	744 500	596 200

Vom ersten Nachkriegsjahr bis 1951 bewegte sich der Export chemischer Erzeugnisse ununterbrochen in aufsteigender Linie. An dieser Entwicklung waren alle Sparten – Farbstoffe, Pharmazeutika, Chemikalien für gewerblichen Gebrauch, Parfümerien (letztere allerdings mit einzelnen Unterbrüchen) – beteiligt. Das Jahr 1952 verzeichnete nun zum erstenmal in der Nachkriegszeit zum Teil einen Rückschlag, zum Teil einen gewissen Stillstand. Der tiefste Stand wurde bei allen diesen Warengruppen in den Monaten Juli bis September erreicht, während seither eine gewisse Erholung festzustellen ist. Für die Farbstoffe und teilweise auch für die Chemikalien war die weltweite Textilkrisis des vergangenen Jahres eine der Hauptursachen des Rückschlages. Auf allen Gebieten hat auch die Tendenz, die im Zusammenhang mit der Koreakrise geäußerten großen Lager abzubauen, in erheblichem Umfange zur Zurückhaltung der Käufer beigetragen. Ferner müssen die einschneidenden Importrestriktionen Frankreichs und des Sterlinggebietes für die geschilderte Entwicklung verantwortlich gemacht werden. Von eigentlichen Krisenerscheinungen konnte aber im letzten Jahr nicht die Rede sein. Es bleibt zu hoffen, daß das angebrochene Jahr 1953 wieder zu einer Periode des Aufstieges oder doch der Stabilisierung wird.

Die unermüdlichen schweizerischen Handelsdelegationen haben auch um die Jahreswende mit einzelnen Staaten Besprechungen geführt und neue Vereinbarungen getroffen.

In Wien wurde am 19. Dezember 1952 von der schweizerisch-österreichischen gemischten Regierungskommission ein Protokoll unterzeichnet und damit die für die Ausfuhr schweizerischer Waren nach Österreich geltende Kontingentsliste unverändert für ein Jahr, d. h. bis 31. Januar 1954, verlängert. Das schwierigste Problem im Warenverkehr mit Österreich bilden nach wie vor die sogenannten Kopplungsgeschäfte. Nach diesem System wird die Einfuhr gewisser Waren, z. B. synthetischer Riechstoffe, in Österreich nur zugelassen, wenn der betreffende Importeur zugleich einen Export bestimmter österreichischer Produkte vermittelt. Da es sich bei diesen Waren immer um solche handelt, deren Preise über den Weltmarktnotierungen liegen, ist der Importeur der in Frage stehenden Ware schweizerischer Herkunft gezwungen, die Ausfuhr der österreichischen Erzeugnisse durch eine Prämie zu verbilligen. Dieses Verfahren hat zur Folge, daß bestimmte schweizerische Produkte wegen dieser Prämie, mit der sie zugunsten der österreichischen Exporterzeugnisse belastet werden, in Österreich zu teuer sind und deshalb nur mit Mühe abgesetzt werden können. Leider war Österreich, das bei seinen heutigen Verhältnissen ohne bestimmte Verbilligungsmaßnahmen auf dem Weltmarkt

vielfach nicht konkurrenzfähig wäre, nicht bereit, auf das geschilderte System der Kopplungsgeschäfte zu verzichten.

Ebenfalls kurz vor Jahresende verhandelte eine schweizerische Delegation in London über die Regelung des schweizerisch-britischen Warenverkehrs für die Zeit vom 1. Januar bis 30. Juni 1953. Da Großbritannien seine Zahlungsbilanzkrise immer noch nicht überwunden hat und die Währungsreserven des Sterlinggebietes immer noch zu Besorgnis Anlaß geben, war nicht damit zu rechnen, daß in diesen Verhandlungen wesentliche Verbesserungen erzielt würden. Auf dem bilateralen Sektor konnten die Vertragskontingente wenigstens in der bisherigen Höhe beibehalten werden. Dieser Sektor, zu dem auch die Farbstoffe gehören, ist somit bis anhin von Restriktionsmaßnahmen verschont geblieben, während für die früher liberalisierten Positionen, insbesondere für Pharmazeutika, die allen EPU-Ländern offen stehenden Globalquoten nach wie vor ungenügend sind. Es ergibt sich somit, ähnlich wie vor zwei Jahren im Verkehr mit Deutschland, die eigenartige Situation, daß diejenigen Waren, die man ursprünglich mit der Liberalisierung begünstigen wollte, durch die Einschränkungsmassnahmen in erster Linie benachteiligt werden. Großbritannien hat aber immerhin anerkannt, daß diese Globalquoten zu Unbilligkeiten führen. Es wurde deshalb der Schweiz, ähnlich wie anderen Staaten, ein sogenanntes Härtekontingent zur Verfügung gestellt. Mit dieser Quote, die allerdings bescheiden ist, über die aber die zuständigen schweizerischen Behörden nach eigenem Ermessen verfügen können, wird es möglich, wenigstens die größten Unzukömmlichkeiten des Globalquotensystems etwas auszugleichen.

Da gleichzeitig mit den schweizerisch-britischen Wirtschaftsverhandlungen in London auch die Commonwealth-Konferenz stattfand, nahmen unsere Delegierten die Gelegenheit zu einer Fühlungnahme mit den Vertretern des äußeren Sterlinggebietes war. Von besonderem Interesse waren insbesondere die Besprechungen mit den Vertretern von *India* und *Pakistan*, da diese Staaten ja vor kurzem die Liberalisierung ebenfalls weitgehend aufgehoben haben.

Was *India* anbetrifft, so zeigte es sich erneut, daß dieses Land nicht bereit ist, schweizerische Textilien in befriedigendem Umfange zur Einfuhr zuzulassen. Da somit die Voraussetzungen zum Abschluß eines neuen, alle schweizerischen Exportinteressen berücksichtigenden Handelsvertrages nicht gegeben sind, verzichten unsere Behörden nun vorläufig auf die Einleitung von eigentlichen Wirtschaftsbesprechungen, die ursprünglich in Aussicht genommen waren. Die indischen Vertreter haben aber in London zugesichert, daß die schweizerische Maschinen- und insbesondere auch die chemische Industrie bei der Erteilung von Importlizenzen, trotz Fehlen eines Vertrages, nicht schlechter behandelt würden als die übrigen Mitgliedsstaaten des O.E.C.E. Nach den neuesten Meldungen aus Indien dürften die Zuteilungen für Farbstoffe 75 % der Exporte einer Basisperiode, die auf Grund der Ausfuhr in den Jahren seit 1945 errechnet wurde, erreichen, für übrige chemische Produkte allerdings nur 50 %.

Hinsichtlich *Pakistan* ist zu sagen, daß eine wesentliche Lockerung der Einfuhrbeschränkungen nur dann erwirkt werden könnte, wenn es gelingen sollte, den schweizerischen Import von pakistanischen Produkten, insbesondere Jute und Baumwolle, zu steigern, um damit einen besseren Ausgleich der Handelsbilanz zu erzielen. Da jedoch die pakistanischen Rohstoffpreise über den Weltmarktnotierungen liegen, dürfte dieses Problem nicht leicht zu lösen sein. Deshalb müssen auch die Voraussetzungen zum Abschluß eines bilateralen Warenabkommens zurzeit als wenig günstig betrachtet werden.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schädlingsbekämpfungsmittel

1. Mittel gegen tierische Schädlinge

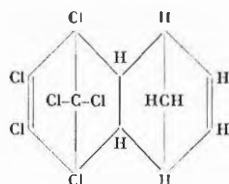
a) Halogenhaltige Mittel

J. R. Geigy AG., Basel:

283657 (50). 3-[α -(p-Chlorphenyl)- β -acetyl-äthyl]-4-oxy-cumarin, Rodentizid. Umsetzung von p-Chlorbenzal-aceton mit 4-Oxycumarin.

Julius Hyman & Company, Denver (USA):

281998 (P 47 und 48). Hexachlortetracyclododecadien der Formel:



Durch Umsetzung von Bicyclo-(2,2,1)-2,5-heptadien mit Hexachloreyclopentadien.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:

282651 (P 48). Sprühflüssigkeit, bestehend aus einer Lösung eines wirksamen Stoffes der allgemeinen Formel



wobei R_1 und R_2 organische Radikale und X Halogen bedeuten, und eines Natur- oder Kunstharzes in einem schwerflüchtigen Lösungsmittel.

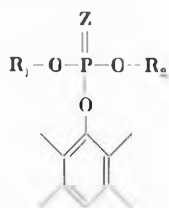
b) Phosphorhaltige Mittel

Gebr. Barchers AG., Goslar:

284294 (P 49). Herstellung von p-Nitrophenyldiäthylmonothio-phosphat. Man läßt ein Xylol feinverteiltes Natriumalkoholat mit Phosphorthiochlorid bei maximal 30°C reagieren und setzt das erhaltene Diäthoxythiophosphorsäurechlorid ohne vorherige Isolierung direkt mit trockenem p-Nitrophenolnatrium um. Insektizid.

American Cyanamid Company, New York:

283656 (P 47). Bekämpfung tierischer Schädlinge mittels eines Phosphates mit der Atomgruppierung



in welcher R_1 und R_2 organische Radikale und Z Schwefel oder Sauerstoff sind und der Benzolrest mindestens eine Nitrogruppe trägt.

c) Andere Mittel

J. R. Geigy AG., Basel:

282655 (49). Herstellung eines Insektizids durch Kombination eines Esters aus einer Dialkylcarbaminsäure und aus einer heterozyklischen Oxyverbindung mit an einer Doppelbindung eines heterozyklischen Ringes stehender Hydroxylgruppe mit einem Verteilungsmittel.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:

284295 (P 48). Herstellung konzentrierter, feindisperser, stabiler Suspensionen, indem man ein festes Schädlingsbekämpfungsmittel in geschmolzener Form mit einer organischen Flüssigkeit in Anwesenheit eines nicht ionogenen Emulgiermittels vermischt.

Jean Cochez, Port-Lyautey (Maroc):

282277 (49). Bekämpfung von Insekten mit Abietinsäureäthylester.

Sinfré S. A., Vevey:

281999 (49). Herstellung eines Mittels zur Bekämpfung von Insekten, indem man einem Reinigungsmittel ein Insektizid einverleibt.

2. Mittel gegen pflanzliche Schädlinge

J. R. Geigy AG., Basel:

282274 (50). Herstellung von 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin. Durch Kondensation von 8-Aminochinaldin mit Crotonaldehyd unter Verwendung von 55- bis 70prozentiger Schwefelsäure als Kondensationsmittel und m-Nitrobenzolsulfonsäure als Dehydrierungsmittel. Fungizides Mittel.

282648 (50). Komplexverbindung des 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolins. Durch Umsetzung von 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin mit Cadmiumsulfat. Fungizides Mittel.

Scientific Oil Compounding Company, Inc., Chicago:

282958 (P 47 und 48). Bekämpfung schädlicher Pilze mit einem Produkt, das durch Umsetzung einer wasserunlöslichen Metallsäure mit einem Metallsalz eines Oxycincholins mit direkt an den Benzolkern gebundener Hydroxylgruppe hergestellt ist.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

285035 (P 49). Bekämpfung von pflanzlichen Schädlingen mit Umsetzungsprodukten von Dithiocarbaminsäuren mit organischen Verbindungen des dreiwertigen Arsens.

Veredlung von Textilien und Leder

1. Wasch- und Reinigungsmittel

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

283400 (49). Wollwaschmittel. Umsetzung von m-Pentadecylphenol mit Äthylenoxyd im Molverhältnis 1 : 15.

Prof. Dr. Rudolf Signer, Gmüden bei Bern:

284053 (49). Gemisch von Polystyrolsulfonsäuren, Waschmittelzusatz, in Wasser klar löslich. Umsetzung von Polystyrol mit Additionsverbindungen von Schwefelsäureanhydrid an zyklische Äther.

«Tepha», Gesellschaft für pharmazeutische und chemisch-technische Erzeugnisse m. b. H., Illertissen (Bayern):

285457 (P 49 und 50). Wasch- und Walkmittel, enthaltend Kondensationsprodukte aus Eiweiß oder Eiweißabbaustoffen mit hochmolekularen organischen Säuren einerseits und Alkylbenzolsulfonate andererseits.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»), Ludwigshafen am Rhein:

284055 (P 48). Reinigung von Wäsche und Kleidungsstücken mit Polyglykolestern von Harzsäuren.

Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf-Holthausen:

284056 (P 50). Nicht zusammenbackendes Waschmittel, enthaltend kristallwasserhaltige Salze und in Wasser kolloidal verteilbares Magnesiumsilikat.

2. Optische Bleichmittel

J. R. Geigy AG., Basel:

282055 (49). 4,4'-Di-(2"-methoxy-4"-methylbenzoylamino)-stilben-2,2'-disulfonsäure, Aufhellungsmittel für Textilfasern. Man acyliert 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure mit einem 2-Methoxy-4-methylbenzoylhalogenid bis zum Verschwinden der Aminogruppen.

283402 (49). 4-Phenylurido-4'-(2"-äthoxy-4"-methylbenzoylamino)-stilben-2,2'-disulfonsäure. Man acyliert 4-Nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonsäure mit einem 2-Äthoxy-4-methylbenzoylhalogenid, reduziert die Nitrogruppe zur Aminogruppe und setzt mit einer den Phenylcarbaminoest einführenden Verbindung um.

285750 (49). 4-[2''',4'''-Diamino-triazinyl-amino-(6''')]-4'-(2"-äthoxy-4"-methylbenzoyl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure, optisches Aufhellungsmittel für Textilfasern. Man acyliert 4-Nitro-4'-amino-

stilben-2,2'-disulfonsäure mit einem 2-Äthoxy-4-methylbenzoylhalogenid, reduziert die Nitrogruppe zur Aminogruppe, setzt mit einem Cyanurhalogenid um und läßt die Halogenatome des Triazinringes mit Ammoniak reagieren.

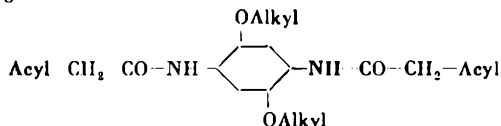
3. Verschiedene Präparate und Verfahren

J. R. Geigy AG., Basel:

283 401 (50). Bad zum Reservieren des synthetischen Faserranteils beim Färben von Textilgut aus natürlichen und synthetischen proteinischen Fasern mit sauren Wollfarbstoffen. Das Bad enthält einen synthetischen Gerbstoff, bestehend aus einem Kondensationsprodukt aus einer Naphthaliinmonosulfonsäure, einem Dioxidyphenylsulfon und Formaldehyd.

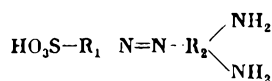
Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

284 059 (48). Druckpräparat, enthaltend ein Acylessigsäurearylid der allgemeinen Formel



in welcher Acyl den Rest einer Carbonsäure bedeutet.

282 347 (49). Färben von Leder mit Azofarbstoffen der Stilbenreihe, hergestellt durch Kondensation von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure mit Farbstoffen der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 je einen aromatischen Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeuten.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M.:

284 778 (P 49 und 50). Schlichtemittel für Garne, enthaltend einen Phosphorsäureester.

Schweizerische Ferment Aktiengesellschaft, Basel:

282 704 (49). Entschlichtungsmittel, enthaltend Amylase, Kochsalz und Calciumsulfat.

A. HALTER

Elektrochemie

Galvanische Metallüberzüge

Victor Spreter und Jean Mermillod, Genf (Schweiz):

286 122 (52). Gold oder Goldlegierungen mittels eines Cyanidbades, das eine nitrierte aliphatische Verbindung (Nitro-Guanidin oder -Harnstoff) enthält.

286 123 (52). Goldlegierungen mittels eines Cyanidbades, das eine organische Metallverbindung des mit Gold zu legierenden Metalles enthält.

Metallurgie

1. Entkohlen und Entschwefeln von Eisen und Eisenlegierungen

Electric Furnace Products Company, Limited, New York (USA):

285 204 (P 48). Entkohlen von Ferrochrom mit 50–90 % Chrom durch Erhitzen des feinverteilten, mit einem zerkleinerten Oxydationsmittel vermischten Ferrochroms unterhalb Atmosphärendruck auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Gemisches, wobei zwecks gleichzeitiger Entschwefelung des Metalls mindestens 10 % des im Oxydationsmittel gebundenen Sauerstoffs in Form von Kieselsäure vorhanden sind.

285 854 (P 49). Entkohlen von Ferrochrom durch oberflächliches Oxydieren des zerkleinerten Ferrochroms, bis das Gewichtsverhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff über 1,3 beträgt, und Erhitzen unterhalb Atmosphärendruck auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der erhaltenen Oxydschicht.

285 855 (P 49). Entschwefeln von Metallen und Legierungen, insbesondere Ferrochrom, durch Erhitzen in feinverteiltem Zustande mit einer zur Bildung von Siliciumdioxid notwendigen Menge Silicium

unterhalb Atmosphärendruck auf eine unterhalb des Schmelzpunktes des zu behandelnden Produktes liegende Temperatur.

Theodor Ed. Sueß, Kochel (Deutschland):

283 825 (50). Frischen von Roheisen in einem Konverter unter Verwendung von Sauerstoff von mindestens 97 % Reinheit.

Birlec Limited, Birmingham (Großbritannien):

285 219 (P 48). Entkohlen von eisenhaltigen Gußstücken durch Erhitzen in einem gasdichten Ofen auf eine Temperatur zwischen 850 und 1100 °C, wobei der Kohlenstoff mit dem anfänglich im Ofen enthaltenen Sauerstoff ein Gemisch von CO und CO₂ bildet, das man unter Zusatz einer solchen Menge Wasserdampf im Kreislauf zirkulieren läßt, daß eine entkohlende, aber nicht oxydierende Wirkung auf das Metall erreicht wird.

Société Anonyme de Commentry-Fourchambault & Decazeville, Paris:

285 853 (P 48). Herstellung von Graugußstücken unter Einführen eines solchen Stoffes in die Schmelze, welcher die vorhandenen Sulfide in Alkali- oder Erddalkalisulfide überführt.

2. Chromerzverarbeitung

George Howard Beers, Fair Oaks (USA):

286 186 und 286 187 (50). Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Chromit enthaltenden Chromerzen mit Chlorgas zwecks Herabsetzung des Eisengehaltes.

Electric Furnace Products Company, Limited, New York (USA):

286 189 (P 49). Herstellung einer kohlenstoffarmen Ferrochrom-Silicium-Aluminiumlegierung aus Chrom, Silicium und Aluminium enthaltenden Erzen mit einem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel, das alle vorhandenen Oxyde reduziert, wobei das Magnesium verflüchtigt und die Operation bis zur fast vollständigen Reduktion des Aluminiums fortgesetzt wird.

3. Leichtmetallgewinnung

Inventa AG. für Forschung und Patentverwertung, Luzern (Schweiz):

282 787 (49). Extraktion von Aluminium aus Aluminiumlegierungen mittels Quecksilbers bei einer Temperatur von mehr als 560 °C, wobei man die heiße Extraktionslösung unterhalb 560 °C mit einem zum überwiegenden Teil aus Aluminium bestehenden Metall in festem Zustand in Berührung bringt.

Fonderie de Beaufort, Paris:

282 788 (P 48). Herstellung von Magnesium durch Reduktion von Magnesiumoxyd enthaltenden Stoffen mit einem keine flüchtige Oxydationsprodukte bildenden Reduktionsmittel (insbesondere Ferro-silicium), wobei das Reduktionsgemisch in die von einer vorhergehenden Reduktion stammende flüssige Schlacke gebracht wird.

4. Glänzen von Metallen und Korrosionsschutz

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag (Niederlande):

282 743 (P 44). Schützen von metallischen Oberflächen vor Korrosion, indem man diese Oberflächen in eine ein Antikorrosionsmittel (insbesondere Nitrite) enthaltende Atmosphäre bringt.

283 062 (P 48). Schützen von Eisen und Stahl oder deren Legierungen vor Korrosion, indem man das Metall einem Medium aussetzt, das eine nitrierte, heterozyklische Verbindung enthält, in welcher ein zwei Doppelbindungen und ein Heteroatom aufweisender Fünfring anwesend ist.

Vernal S. A., Genf (Schweiz):

285 485 (P 49). Glänzen und Polieren von Gegenständen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen durch Behandeln in einem Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure enthaltendem Bade, das außerdem noch eine schwache, mit der Phosphorsäure eine Komplexverbindung bildende Säure enthält.

Metallwerk Plansee Gesellschaft m. b. H., Reutte (Österreich):

285 788 (50). Festhaftender, gasdichter Überzug auf Formkörpern, die ein über 2000 °C schmelzendes Metall aufweisen, durch Überziehen der Formkörper mit einer siliciumhaltigen Legierung und Oxydieren dieses Überzuges.

W. TSCHUDI

Das Präzisionsgießverfahren

Von W. H. SULZER, Dipl.-Ing.

Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

Die Methode, einteilige Gießformen mit Hilfe von aus-schmelzbaren Modellen herzustellen, ist nicht etwa eine Erfindung der Neuzeit. In der Kunstgießerei bediente man sich dieses Verfahrens schon seit alters her. Die Chinesen beispielsweise waren darin Meister ihres Fachs, bereits einige tausend Jahre vor Christus.

Die Arbeitsweise, wie sie uns von dieser Epoche über-liefert wurde, hat sich beinahe unverändert bis zum heu-tigen Tage im Kunstgießereigewerbe erhalten können. Der große Schritt bis zum heute bekannten industriellen Präzisionsgießverfahren wurde hauptsächlich durch zwei in der Neuzeit entstandene Gebiete gefördert, nämlich durch die Zahntechnik und den vor allem in den Verei-nigten Staaten von Amerika als Heimgewerbe betriebe-nen Bijouterieguß. Das Gießen von Zahnprothesen, das höchste Genauigkeit und Feinheit der Oberfläche erfor-dert, ergänzte das Ausschmelzverfahren im Sinne einer Erhöhung der erzielbaren Maßgenauigkeit. Der Bijou-terieguß, der die Aufgabe hatte, möglichst viele gleich-artige Produkte herzustellen, wobei es weniger auf Maß-haltigkeit als auf rationelle Herstellungsweise ankam, löste das Problem der Fabrikation von Modellen in gro-ßen Serien und trug damit wesentlich dazu bei, dieses Verfahren für die industrielle Anwendung interessant und aussichtsreich zu gestalten. So bildeten diese drei Hauptgebiete, der Kunstguß, der Bijouterieguß und die Zahntechnik, die Ausgangspunkte, aus denen heraus sich das heutige Präzisionsgießverfahren entwickeln konnte, wobei der Begriff Präzisionsguß hier ausschließlich für die Herstellung von einteiligen Formen mittels aus-schmelzbaren Modellen verwendet werden soll. In ge-wissem Sinne könnte ja z. B. der Spritzguß, der Kokillenguß, das CRONING-Verfahren und andere in die Kategorie «Präzisionsguß» eingereiht werden. Die grundlegenden Unterschiede zu dem Ausschmelzverfahren rechtferti-gen jedoch die Schaffung eines neuen Begriffes, der im Ausland auch etwa mit «cire perdue», «lost wax», «in-vestment casting» usw. umschrieben wird.

Die wesentlichsten Merkmale des Verfahrens sind kurz die folgenden:

In einer Matrice oder Kokille wird zunächst pro Ab-guß je ein entsprechendes Modell hergestellt, das die Maßkorrekturen für die Volumenveränderungen wäh-rend des Form- und Gießverfahrens bereits enthält. Als Werkstoff für dieses Modell muß ein Material gewählt

werden, das durch Temperaturerhöhung zum Schmelzen und damit zum Ausfließen aus der Form gebracht werden kann, ohne daß dabei Rückstände, wie Asche usw., zu-rückbleiben. Im industriellen Präzisionsgießverfahren wird, wie auch beim Kunstguß und in der Zahntechnik, ein Wachs verwendet, das z. B. durch Mischung von geeigneten pflanzlichen und mineralischen Bestandtei-len hergestellt wird. An Stelle von Wachs wird jedoch auch Kunstharz als Modellwerkstoff gebraucht, da die-ses viel genauere und regelmäßiger Abgüsse gewähr-leistet. Ist nun ein solches Modell vorhanden, so muß es nach Anbringung geeigneter Eingüsse in einem Form-stoff eingepreßt werden, wobei verschiedene Methoden, auf die später noch näher eingetreten werden soll, An-wendung finden. Nachdem die Gießform hergestellt und das Modell ausgeschmolzen ist, erfolgt das Gießen, ent-weder statisch, auf Schleudergießmaschinen oder durch Druckgießen in einem kleinen Kippofen, der jeweils die für eine einzige Form benötigte Materialmenge enthält. Nach dem Erstarren des Metalls wird die Form zerstört, worauf die üblichen Nacharbeiten, wie Abtrennen der Eingüsse, Verputzen, Wärmebehandlung usw., erfolgen können.

Obschon das Prinzip des Verfahrens höchst einfach erscheint, treten doch durch die Vielzahl von grundver-schiedenen Arbeitsgängen mannigfache Probleme auf, deren Lösung eingehende theoretische und praktische Kenntnisse und Erfahrung erfordern. Nur eine peinlich genaue Überwachung und Kontrolle der Fabrikation ge-währleisten ein gleichmäßiges und qualitativ hochste-hendes Endprodukt. Die Tatsache, daß gegossene Teile in direkten Wettbewerb mit mechanisch hergestellten treten, erfordert, daß auch die in der mechanischen Be-arbeitung üblichen Maßgenauigkeiten, also Bruchteile von Millimetern, erreicht werden müssen. Die Festig-keitseigenschaften, die beim mechanisch bearbeiteten Teil in hohem Maße durch die Warmverformung be-stimmt werden, sind beim Präzisionsguß durch Wahl einer entsprechenden Legierung und durch geeignete Wärmebehandlung auf vergleichbare Werte zu bringen. Der Präzisionsguß muß also, kurz gesagt, die Maßtole-ranzen etwa des Spritzgusses einhalten können, für Werkstoffe, deren Festigkeiten und sonstige Material-eigenschaften an diejenigen gewalzter und geschmiede-ter Halbfabrikate herankommen. Wie dies möglich ist,

soll im folgenden anhand der einzelnen Arbeitsgänge kurz dargelegt werden.

Die einzelnen Arbeitsgänge des Präzisionsgießverfahrens

1. Formenbau

Die Herstellung der ausschmelzbaren Modelle erfordert Werkzeuge, die für die Serienherstellung geeignet sind und den meistens sehr hohen Anforderungen an Präzision und Feinheit der Oberfläche, die an das darin produzierte Modell gestellt werden, genügen. Die Oberflächengüte und Maßgenauigkeit des Präzisionsgußstückes wird in erster Linie durch das Modell bestimmt, das zur Herstellung des Gußteils gebraucht wurde; mit andern Worten, je genauer die Spritzform gearbeitet ist, um so genauer wird auch das Modell und das Gußstück ausfallen. Genügen bei der Herstellung von Bijouterieartikeln oder von kunstgewerblichen Gegenständen Spritzformen aus Gummi oder Blei, so ist dies für den Präzisionsguß, der ja mit mechanisch bearbeiteten Produkten in Konkurrenz treten muß, ganz ausgeschlossen. Die bekannteste Methode, einigermaßen genaue und nicht zu teure Matrizen zu erhalten, besteht darin, ein Urmodell aus Stahl, bei welchem die Maßkorrekturen für die Schwindung bereits berücksichtigt sind, in einem geeigneten, leicht verformbaren Metall abzdrukken. Da sich dieser Vorgang bei nicht allzu hohen Temperaturen und Drücken abspielen soll, muß als Werkstoff für diese Art Spritzformen eine Legierung gewählt werden, die verhältnismäßig gute Kaltverformbarkeit aufweist. Diese Eigenschaft hat z. B. eine Wismut-Zinn-Legierung, die bei einem Gehalt von 58 % Bi und 42 % Sn einen Schmelzpunkt von etwa 140 °C besitzt. Es ist leicht einzusehen, daß eine solche Spritzform der Gefahr einer Beschädigung durch Kratzer besonders ausgesetzt ist. Ferner wird sich die Kokille bei langer Benützungsdauer verformen, wodurch ein in gewissen Zeitabständen wiederholtes Nachpressen mit dem Urmodell erforderlich wird. Trotzdem eignet sich die Weichmetallkokille speziell in Fällen, wo rasch einige Probeabgüsse hergestellt werden sollen oder wo vor Inangriffnahme großer Serien gewisse gieß- und maßtechnische Gesichtspunkte abzuklären sind.

Wesentlich genauere Modelle erzielt man durch die Verwendung von Kokillen aus Stahl, deren Herstellung zu beschreiben sich hier erübrigt, da sie sich im wesentlichen an die im allgemeinen Formenbau üblichen Methoden hält.

Bei solchen Stahlformen können komplizierte Formteile, wie Bohrungskerne, seitlich und vertikal angeordnete Züge und Ausstoßer, eingebaut werden, die sich automatisch durch das Öffnen und Schließen der Kokille steuern lassen. Ist die Abnützung und Verletzbarkeit von Weichmetallkokillen relativ groß, so sind Stahlformen bei den für Kunstharz nötigen Preßdrücken und Preßtemperaturen praktisch abnützungsfrei, um so mehr, als die am meisten beanspruchten Partien derselben gehärtet werden.

2. Modellfabrikation

In den Anfängen des industriellen Präzisionsgießverfahrens war Wachs der ausschließlich verwendete Werkstoff für die Herstellung der ausschmelzbaren Modelle. Die relativ bedeutenden Maßveränderungen durch Kriechverformung bei Raumtemperatur, die hohe Verletzbarkeit sowie die dadurch bedingte Unmöglichkeit, Wachsmodelle längere Zeit auf Lager zu legen, ergaben die Notwendigkeit, das Wachs als Modellwerkstoff durch ein besser geeignetes Material zu ersetzen.

Thermoplastische Kunststoffe eignen sich hierfür in hervorragendem Maße und ergeben durch ihre Formbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen, wo Wachs bereits plastisch verformbar ist, wesentlich genauere Abgüsse. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß infolge der höheren Viskosität des Kunstharzes sogenannte Gräte und Federn, die bei Wachsmodellen durch die Trennfugen der Kokillenhälften gebildet werden, fehlen. Die Entfernung dieser Gräte erfordert bei Wachsmodellen einen beträchtlichen Arbeitsaufwand, der bei Verwendung von Kunstharz wegfällt.

Da die Verarbeitungstemperatur eines solchen Kunstharzes über dem Schmelzpunkt der für die Weichmetallkokille verwendeten Legierung liegt, bleibt die Benützung solcher Kokillen ausschließlich auf Wachsmodelle beschränkt. Der Nachteil der wesentlich höheren Herstellungskosten einer Stahlkokille wird durch die oben beschriebenen Vorteile bei der Verwendung von Kunstharz als Modellwerkstoff mehr als ausgeglichen.

Die Herstellung der Kunstharzmodelle geschieht mit Hilfe von hydraulischen Pressen, die sich von den in der Kunststoffindustrie verwendeten Maschinen in keiner Weise unterscheiden. Hingegen sind für die Fabrikation von Wachsmodellen speziell konstruierte Pressen nötig, welche für wesentlich kleinere Drücke und Temperaturen gebaut sind, entsprechend den tieferen Spritztemperaturen des Modellwachses gegenüber Kunstharz; jedoch müssen wegen des viel engeren Erstarrungsbereichs die Spritztemperaturen sehr genau eingehalten werden können.

Interesshalber sollen hier noch einige andere Modellwerkstoffe aufgezählt werden, die bereits zum Teil Anwendung finden. Für gewisse Fälle scheint sich gefrorenes Quecksilber bewährt zu haben, wobei umfangreiche Einrichtungen für das Gefrieren des Quecksilbers und für die Aufbewahrung und Weiterverarbeitung der gefrorenen Quecksilbermodelle benötigt werden. Für Spezialfälle hat sich auch eine niedrig schmelzende Legierung, ähnlich derjenigen, wie sie für die Weichmetallkokillen Anwendung finden, durchsetzen können. Diese anorganischen Modellwerkstoffe haben aber den Nachteil, daß Rückstände, die nach dem Ausschmelzen noch in der Form enthalten sind, nicht verflüchtigt werden können, wie dies sowohl beim Modellwachs als auch beim Kunstharz der Fall ist, sondern es muß darauf geachtet werden, daß alles in der Form enthaltene Material rest-



Abb. 1. Kunstharzmodelle mit Einguß zusammengebaut

los ausfließen kann, ohne in Hinterschneidungen oder taschenförmigen Partien der Gießform liegen zu bleiben. Wenn die Modelle, je nach dem Ausbau der Kokille, der sich nach der Stückgröße und nach den verlangten Serien richtet, entweder einzeln oder in ganzen Kämmen gepreßt worden sind, so müssen sie mit den nötigen Eingüssen zusammengebaut werden. Dabei werden auch für Kunstharzmodelle aus wirtschaftlichen Gründen Eingüsse und Trichter aus Wachs verwendet, da sich das Aufkleben sehr einfach gestaltet und hiezu ein Modellwachs zweiter Qualität verwendet werden kann. Dieser Zusammenbau erfolgt unter Verwendung von gas- oder elektrisch beheizten Werkzeugen, wobei darauf geachtet wird, möglichst viele Teile in einer Gießform anzuordnen. Das entstehende Gebilde gleicht einem Baum, der als Positivmodell zur Herstellung der feuerfesten Gießform dient (Abb. 1). Die benötigten Gießkanäle und Aufgüsse werden, soweit möglich, bereits zusammen mit dem Modell in der Kokille hergestellt.

Die Trennung eines Modells in zwei oder mehrere Teile und ein nachträgliches Zusammenfügen derselben findet dort statt, wo infolge der komplizierten Gestaltung des Teils eine viel zu umständliche und kostspielige Kokille nötig wäre, sofern eine solche ohne einschneidende Konzessionen an die konstruktive Ausführung überhaupt zu bauen wäre. Diese Methode des zusammengesetzten Modells eröffnet dem Konstrukteur vielerlei Möglichkeiten

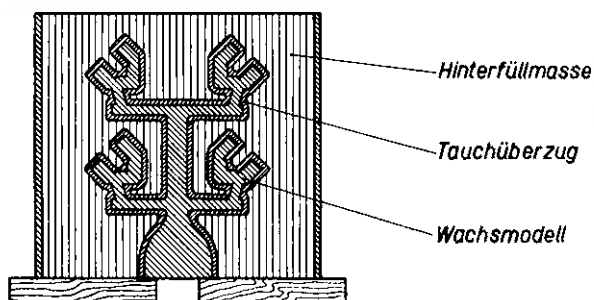
zur Gestaltung von komplizierten Bestandteilen, die sonst nur durch Zusammenschweißen, Verschrauben, Vernieten usw. von metallischen Einzelteilen auszuführen wären.

3. Herstellung der Gießform

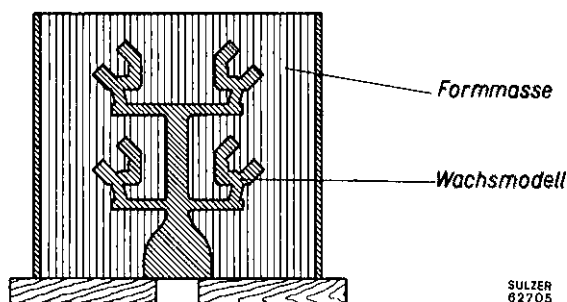
Die nächste Fabrikationsphase besteht in der Herstellung der Gießform. Hier kann man zwei Verfahren unterscheiden, nämlich das Tauchverfahren und das Einfachformverfahren (Abb. 2).

Im ersten Fall werden die fertig zusammengebauten Modelle mit einem sehr feinen feuerfesten Überzug in der Weise versehen, daß sie in ein flüssiges Gemisch aus Formstoff und Bindemittel getaucht werden, wobei eine dünne, etwa 0,5 bis 1 mm starke Schicht an der Modelloberfläche haften bleibt. Nach dem Trocknen des Überzuges werden die Modelle mit dem Einguß nach unten auf einer zum späteren Ausfließen des Modellwerkstoffes durchlocherten Platte angebracht, worauf ein zylindrischer Formkasten aus zunderfreiem Blech über das Ganze gestülpt und mit Wachs auf der Grundplatte abgedichtet wird. Dieses so gebildete Gefäß wird nun aufgefüllt mit der sogenannten Hinterfüllmasse, einer relativ grobkörnigen Mischung, die mit dem Bindemittel zu einem dickflüssigen Brei vermischt wird. Das eingefüllte Formmaterial wird dann auf geeigneten Rütteltischen durch Vibration verdichtet. Der Überzug übernimmt dadurch gewissermaßen die Rolle des Modellsandes, der die feine Oberfläche des Abgusses gewährleistet, wogegen die Füllmasse die Aufgabe hat, den Überzug

Tauchverfahren:



Einfachformverfahren:



SULZER
62705

Abb. 2. Präzisionsgußformverfahren

nach erfolgtem Ausschmelzen des Modells zu stützen. An Stelle der durch Tauchen erzeugten Schicht kann auch ein aufgespritzter Überzug verwendet werden.

Dem gegenüber besteht das sogenannte Einfachformverfahren darin, daß der Tauch- oder Spritzüberzug weggelassen wird. An die Stelle der relativ grobkörnigen Hinterfüllung tritt eine feinkörnige, feuerfeste Masse, welche einerseits fein genug sein muß, um eine entsprechende Gußoberfläche zu gewährleisten, andererseits aber auch die nötige Festigkeit erreichen soll, um den beim Brennen und Gießen auftretenden Kräften zu widerstehen. Diese Masse, die so dünnflüssig ist, daß sie alle Hohlräume und Konturen des Modells ausfüllt, enthält stets etwas durch den Mischprozeß eingebrachte Luft, welche durch Evakuieren unter der Vakuumglocke entfernt wird.

Dieses Einfachformverfahren ist nicht sehr verbreitet und wird vorwiegend für das Vergießen von Nichteisenmetallen mit relativ niedrigem Schmelzpunkt angewandt.

Das Bindemittel spielt für sämtliche Arten der Formherstellung eine ausschlaggebende Rolle. Nicht nur muß es ebenso feuerfest sein wie der Formstoff selbst, es muß sich auch verhältnismäßig leicht verarbeiten lassen und nicht zuletzt die Herstellung billiger Formen ermöglichen. Betriebstechnisch kann es nicht gleichgültig sein, ob das Bindemittel in wenigen Minuten oder in einigen Stunden abbindet und erhärtet. Der Binder muß außerdem so beschaffen sein, daß die Festigkeit der Form den auftretenden Kräften, beispielsweise beim Trocknen und Brennen, beim Ausfließen des Modellwerkstoffes oder beim Schleudergießen, standhält. Da die richtige Zubereitung des Formstoffes eine große Erfahrung und langwierige Versuche erfordert, ist es verständlich, daß sich die mit Präzisionsguß befassenden Unternehmen hinsichtlich der Veröffentlichung der verwendeten Formstoffe und Bindemittel größte Zurückhaltung auferlegen.

Die Anforderungen, die an die Formmasse bezüglich der Feuerbeständigkeit gestellt werden müssen, richten sich nach dem zu vergießenden Metall. Ist für gewisse niedrig schmelzende Buntmetalllegierungen z. B. eine Mischung aus Gips und Quarz genügend feuerfest, so können für Stähle und höher schmelzende Sonderlegierungen nur die reinsten Rohstoffe verwendet werden, bei denen keine Gefahr besteht, daß sie mit einzelnen Legierungsbestandteilen leichtschmelzende Schlacken bilden können. Als trockene Bestandteile der Formmasse kommen insbesondere in Frage: Quarz, Tonerde, Zirkon-Silikat, Zirkon-Oxyd, Magnesia, Schamotte, Sillimanite, u. a. m.

4. Das Trocknen und Brennen der Gießformen

Der Vorgang des Trocknens und Brennens der Formen wird aus betriebstechnischen Gründen meistens in zwei Schritte unterteilt, obschon es prinzipiell möglich wäre, das ganze Temperaturintervall bis zur Erreichung der Formendtemperatur in ein und demselben Ofen zu erzeugen. Im Trocknungsprozeß werden die Formen in

elektrisch beheizten Öfen über den Schmelzpunkt des Modellwachses hinaus erhitzt, so daß es aus der Form ausläuft. Selbstverständlich muß dabei die Formfestigkeit einen solchen Grad erreicht haben, daß die durch das Modell gegebene Gestalt des Hohlraumes beibehalten wird. Das ausgeschmolzene Wachs kann zum größten Teil wieder zurückgewonnen und nach erfolgter Reinigung und Regenerierung für die Herstellung neuer Wachsmodele verwendet werden. Der Trocknungsprozeß, bei dem etwa 60% der Formfeuchtigkeit abgeführt werden, muß ganz besonders sorgfältig überwacht werden. Die Modellwerkstoffe besitzen in den niederen Temperaturbereichen wesentlich höhere Ausdehnungskoeffizienten als der sie umgebende Formstoff. Da aber die Form in den frühen Stadien des Trocknungsprozesses noch eine gewisse Elastizität aufweist und dadurch den Deformationen der Modelle folgen kann, muß durch richtige Temperaturführung für eine gleichmäßige und nicht zu schroffe Erwärmung gesorgt werden, sonst kann es vorkommen, daß das sich ausdehnende Modell die Formmasse sprengt und damit Risse in der Form verursacht, die am Abguß als Gräte und Federn in Erscheinung treten und das Gußstück unbrauchbar machen können.

Beim Brennen in gut regulierbaren elektrisch oder gasbeheizten Öfen wird die Formtemperatur weiter gesteigert, wobei nun auch das Kunstharz zu schmelzen beginnt und mit dem im Ofen vorhandenen Luftsauerstoff verbrennt. Dabei muß sowohl Brenndauer als auch Temperatur so eingestellt werden, daß keinerlei verbrennbare Rückstände mehr in der Form zurückbleiben. Bei der Erreichung der Formendtemperatur, welche je nach der Formgebung des Stückes, dem gewählten Formstoff und der zu vergießenden Legierung bis zu 1000°C betragen kann, werden die Formen aus dem Ofen entfernt und sofort abgegossen.

5. Das Schmelzen und Gießen

Der Gießvorgang selbst erfolgt, falls die Form der Stücke dies erlaubt, statisch. Wo ein etwas erhöhter Gießdruck notwendig ist, werden die Präzisionsgußformen entweder mit Hilfe von Kippöfen oder auf Schleudergießmaschinen abgegossen (Abb. 3). Der Kippofen ist zugleich Schmelzaggregat und Gießmaschine. Das Schmelzgewicht wird so bemessen, daß es zum Abgießen einer Präzisionsgußform genügt. Sobald die Schmelze die durch Erfahrung ermittelte, optimale Gießtemperatur erreicht hat, wird die Gießform unter Verwendung einer Asbestdichtung so auf die Chargieröffnung des Ofens festgeklemmt, daß beim Kippen um 180° die Schmelze durch die Chargieröffnung in den Eingußtrichter der Form fließt. Während des Ausgießens kann der Gasdruck im Schmelzraum des Ofens durch Einführung von Druckluft oder inertem Gas soweit erhöht werden, als dies zum Ausfüllen der Formhohlräume erforderlich ist.

Dieser Kippofen ist als ein ausgesprochenes Umschmelzaggregat zu betrachten. Als Einschmelzmaterialien kom-

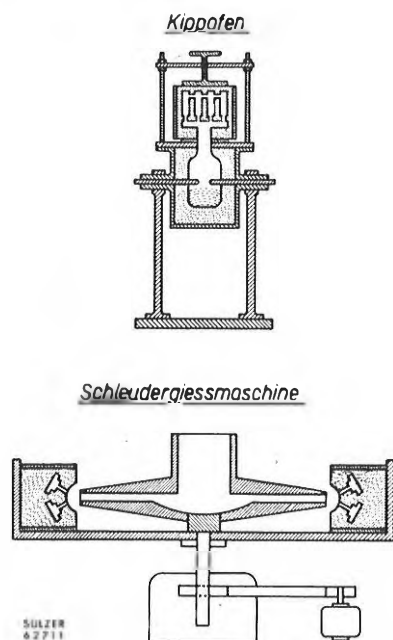


Abb. 3. Präzisionsguß. Gießmethoden (schematisch)

men praktisch nur vorgewalzte oder vorgegossene Stangen bestimmter Größe in Frage. Die Beheizung erfolgt indirekt durch einen Lichtbogen zwischen zwei Graphitelektroden, was zur Folge hat, daß durch die Reaktion der hocherhitzten Graphitelektroden mit dem anwesenden Sauerstoff eine kohlenoxydhaltige Atmosphäre gebildet wird, die das einschmelzende Material vor stärkerer Oxydation schützt. Diese Kohlenoxydatmosphäre kann aufkohlend wirken und erschwert dadurch die Herstellung kohlenstoffarmer oder kohlenstofffreier Legierungen. Als nachteilig in bezug auf die genaue Einhaltung der Gießtemperaturen wirkt sich die schlechte Regulierbarkeit der Strahlungsbeheizung zusammen mit dem geringen Fassungsvermögen des Ofens aus. Eine metallurgische Behandlung des Schmelzbades ist nicht oder nur mit großen Schwierigkeiten durchführbar. Ein weiterer, wirtschaftlich stark ins Gewicht fallender Nachteil entsteht dadurch, daß der metallische Einsatz dieser Kippöfen keine größeren Stücke enthalten darf, als durch die relativ kleine Ofenöffnung hindurchgehen, was bedeutet, daß die anfallenden Eingüsse und Trichter durch Umschmelzen oder andere kostspielige Maßnahmen auf eine verwendbare Stückgröße gebracht werden müssen.

Im Schleuderverfahren werden die Formen auf Schleudergießmaschinen befestigt, welche aus einem horizontalen Drehtisch bestehen, der bis zu vier Formen in radialer Anordnung aufnehmen kann. Das flüssige Metall wird in ein zentrales Kernstück eingegossen, wobei durch die Zentrifugalkraft das Metall in die Form fließt. Es lassen sich je nach der angewandten Drehzahl Beschleunigungen erzielen, die ein Vielfaches der Erdbeschleunigung ausmachen können. Der Transport des flüssigen Metalls von den Öfen zur Schleuder findet in vorbeheiz-

ten Gießpfannen statt, deren Inhalt der Materialmenge genau entsprechen muß, die für das Abgießen der Formen einer Schleuder nötig ist.

Die Anwendung des Prinzips des Schleudergießens erfordert Schmelzaggregate, die gegenüber den Kippöfen eine wesentlich größere Schmelzleistung aufweisen. Immerhin sind die beim Präzisionsguß zum Vergießen gelangenden Metallmengen um ein Vielfaches kleiner als bei den üblichen Produktionsverfahren zur Herstellung von Guß- und Schmiedestücken. Außerdem bedingen die hohen Ansprüche, die an die neuzeitlichen Legierungen des industriellen Präzisionsgießverfahrens gestellt werden, besonders, den spezifischen Anforderungen genügende Schmelzeinrichtungen.

Der mit Graphitstab beheizte Trommelofen, welcher zur Erzielung eines gleichmäßigen Schmelzvorganges eine einstellbare Schaukelbewegung um die Längsachse des trommelförmigen Schmelzraumes ausführt, besitzt einen in der Längsachse angeordneten Graphitstab, der durch niedrig gespannte Heizströme auf etwa 2000° erhitzt wird und durch Strahlung das Schmelzgut erwärmt.

Der kernlose Mittel- oder Hochfrequenz-Induktionsofen stellt einen Ofentyp dar, der sich in der Präzisionsgießerei als besonders vielseitig erwiesen hat. Die Wirkungsweise dieses Ofens ist einem Transformator vergleichbar, wobei die Ofenspule die Primär-, das Schmelzgut die Sekundärwicklung darstellt. Wenn ein mittel- oder hochfrequenter Wechselstrom (die Frequenz richtet sich im allgemeinen nach der Größe des Ofens) die hohle, innen wassergekühlte Kupferspule durchfließt, so entsteht in dem von der Spule umschlossenen Raum ein elektromagnetisches Wechselfeld. Ein in dieses Feld eingebrachter elektrischer Leiter, im vorliegenden Fall das Schmelzgut, erwärmt sich durch induzierte Ströme bis zum Schmelzpunkt und darüber hinaus.

Der kernlose Induktionsschmelzofen ist zur Herstellung von Legierungen, die hochschmelzende Metalle enthalten, sehr geeignet. Da die Induktionsströme je nach Frequenz und aufgegebener Leistung eine mehr oder weniger intensive Bewegung des flüssigen Schmelzbades erzeugen, werden die erst bei sehr hohen Temperaturen schmelzenden Reinelemente, wie z. B. Wolfram, Molybdän, Niob und Tantal, in kurzer Zeit aufgelöst und in der Schmelze gleichmäßig verteilt. Schrott aus hochlegierten oder kohlenstofffreien Stählen und Legierungen läßt sich gut im Induktionsofen einschmelzen und durch entsprechende metallurgische Behandlung zu einem hochwertigen Produkt umwandeln. Der Rückgewinnungsfaktor kann bis zu etwa 98% des Legierungsinhaltes gehen. Es ist deshalb möglich, die Analyse des Fertigproduktes in engen Grenzen zu halten, falls die Zusammensetzung des Einsatzes bekannt ist.

Die Möglichkeit der stufenlosen Regulierung der Leistungsaufnahme gestattet, die gewünschten Badtemperaturen genau einzustellen. Die Kontrolle der optimalen Schmelz- und Gießtemperaturen ist eine wesentliche Voraussetzung für ein qualitativ hochwertiges und in seinen

Eigenschaften gleichmäßiges Erzeugnis. Gewisse warm-feste Legierungen z. B. weisen je nach den eingehaltenen Gießtemperaturen verschiedene Warmfestigkeiten auf. Mit Hilfe eines Platin-Platinrhodium-Eintauchthermo-elementes können beim Induktionsofen die Gießtemperaturren genau registriert und abgelesen werden.

Als Ofenauskleidung haben sich sowohl basische, feuer-feste Stoffe (Magnesit, Magnesia-Spinell) als auch saure Futter, wie Silika oder Zirkonsilikat, bewährt.

Bei der Abkühlung des Metalls in der Form gelten dieselben Gesetze über die Erstarrung aus dem schmelz-flüssigen Zustand, wie bei allen bisher bekannten Gieß-methoden. Die Bemessung der Steiger und Aufgüsse so-wie der Anschnitte richtet sich nach den verschiedenen Gießdrücken bei den jeweils verwendeten Gießverfahren (Schleudergießen, Kippgießen oder Statischgießen).

Im allgemeinen werden die Präzisionsgußformen im Gegensatz zum gewöhnlichen Sandguß heiß, d. h. bei Formtemperaturen zwischen 700 und 1000 °C, abgegossen. Damit treten zusätzliche Probleme hinsichtlich der Vorausberechnung der Schwindung und der Anschnitt-technik auf. Infolge der Wärmeausdehnung der feuer-festen Materialien, die zur Herstellung der Gießform dienen, vergrößert sich der Formhohlraum bei steigen-den Formtemperaturen und damit auch die Abmasse des Gußstückes. Diese Einflüsse können bei den im Präzi-sionsgießverfahren einzuhaltenden Toleranzen bereits recht spürbar sein, wenn die Formtemperatur nicht ge-nau kontrolliert und eingehalten wird. Es ist deshalb auch sehr wichtig, die linearen Wärmeausdehnungs-koeffizienten der jeweils verwendeten Formstoffe zu ken-nen (Abb. 4).

Da der Formstoff isolierend wirkt, d. h. je Flächen-einheit nur eine begrenzte Wärmemenge durchläßt, kön-nen in der heißen Gießform infolge der zusätzlichen Auf-heizung durch das einfließende Metall Wärmestaunngen,

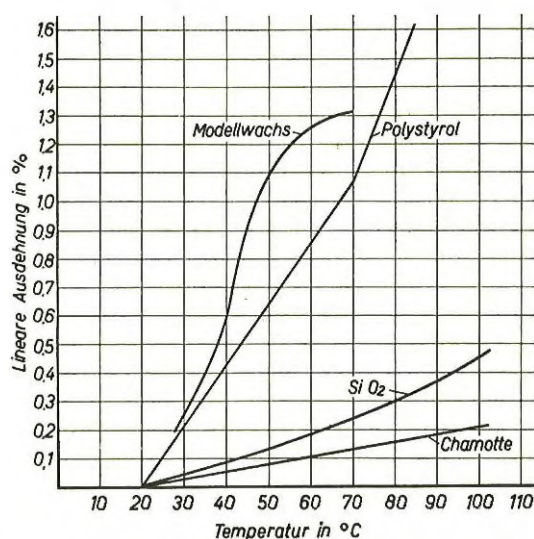


Abb. 4. Lineare Wärmedehnung von Modell- und Formmaterialien



Abb. 5. Einfluß der Formtemperatur auf die Ausbildung der Primärkristalle

die zu vermehrter Lunkerbildung führen, eintreten, die im Sinne einer möglichst gleichmäßig gerichteten Er-starrung schon durch die Anordnung der Stücke, der Anschnitte und Steiger möglichst auf ein Minimum zu reduzieren sind. Aus diesem Grunde kommt einer völ-ligen Beherrschung der Anschnitttechnik, die ganz be-sondere Erfahrung erfordert, wesentliche Bedeutung zu. Es ist aber auch wichtig, daß die Konstruktion der Guß-stücke den besonderen Anforderungen des Gießprozesses angepaßt wird.

Die Eigenschaften der gegossenen metallischen Werk-stoffe werden in bestimmten Grenzen von den Abküh-lungsbedingungen beeinflußt. Läßt man das Gußstück wie beim Präzisionsguß in der heißen Form abkühlen, so sind die dabei auftretenden Abkühlungsgeschwindig-keiten gegenüber gewöhnlichem Guß relativ klein. Eine Beeinflussung der Ausbildung des Kristallwachstums, besonders bei hochwarmfesten Legierungen, kann durch die Variation von Form- und Gießtemperatur erfolgen. Wird die Formtemperatur gesteigert, so sinkt die Ab-kühlungsgeschwindigkeit, was sich in der Vergrößerung des Kornes zeigt (Abb. 5).

6. Putzerei und Nachbehandlung

Nach dem Abkühlen der Formen auf Raumtemperatur erfolgt das Auspacken mittels geeigneten Vorrichtungen, z. B. Preßlufthammer usw. Das Aussanden und Abtren-nen der Gußstücke vom Stamm geschieht in bekannter Weise mit Sandstrahlgebläse, Trennscheiben und Trenn-bandsägen. Präzisionsgußstücke bedürfen, ebenso wie

Tab. 1. Zahlentafel

Bezeichnung	Wärmebehandlung	Festigkeitswerte wärmebehandelter Präzisionsgußstäbe					
		Streckgrenze kg/mm ²	Zugfestigkeit kg/mm ²	Streckgrenzen-Verhältnis %	Kontraktion %	Dehnung %	Kerbzähigkeit mkg/cm ²
Unlegierter Einsatzstahl St. C. 16,61	normalisiert	37,9	51,2	74	73,6	27,8	12,8
Cr-Ni-Einsatzstahl DIN ECN 35	vergütet	64,3	85,3	74	50,7	15,2	ca. 8
Cr-Mo-Einsatzstahl DIN ECMo 80	vergütet	97,4	113,3	86	54,4	13,0	ca. 4
Cr-Ni-Vergütungsstahl DIN VCN 35 h . .	vergütet	90,7	103,4	88	44,0	14,6	ca. 8
Cr-Mo-Vergütungsstahl	vergütet	78,6	85,5	92	62,5	17,0	11,3
Cr-Ni-Stahl 18-8	wärmebehandelt	25,4	53,1	48	61,3	45,4 L = 5 d	-

geschmiedete oder gewalzte Werkstoffe, einer zweckmäßigen Wärmebehandlung, um optimale und mit warmverformten Werkstoffen vergleichbare Eigenschaften zu erzielen. Neben den bisher meistens üblichen Abschreck- und Anlaßverfahren kann die Wärmebehandlung auch isotherm, d. h. durch Abschrecken im Warmbad, durchgeführt werden. Dieses Verfahren besitzt für Präzisionsgußstücke besondere Vorteile, weil Wärmedeformationen und innere Spannungen weitgehend vermieden werden, bei gleichzeitiger Erreichung sehr guter Festigkeitswerte.

Im warmverformten Werkstoff sind im allgemeinen die Festigkeitseigenschaften in der Faserlängsrichtung höher und in der Querrichtung niedriger als im Gußzustand, während sie im Präzisionsgußstück praktisch unabhängig von der Prüfrichtung sind. Durch Auswahl guter Rohstoffe, Verwendung geeigneter Schmelz-, Gieß- und Wärmebehandlungseinrichtungen sowie durch gründliche Beherrschung der metallurgischen Erfordernisse gelingt es auch beim Präzisionsguß, die für geschmiedetes Material in der bevorzugten Längsrichtung festgelegten Normenprüfwerte zu erfüllen.

In der folgenden Zahlentafel (Tab. 1) sind erreichbare Festigkeitswerte von einigen der gebräuchlichsten Stahlsorten angegeben. Daneben lassen sich aber auch mit Erfolg alle gießbaren Metalle und Legierungen verwenden, insbesondere Gußeisen und Metallegierungen, hochhitzbeständige und wärmefeste Legierungen, Stellite, Werkzeugstähle usw. Hartlegierungen, die z. B. eine Härte von 60–65 Rc im Gußzustand erreichen, oder hochwärmefeste Stähle bieten besonders interessante Möglichkeiten, da eine spanabhebende Bearbeitung solcher Werkstoffe nicht mehr oder nur sehr schwer durchzuführen ist.

Die Genauigkeit, mit der Präzisionsgußstücke hergestellt werden können, richtet sich nach der Größe der Stücke, der verwendeten Kokille sowie der allgemeinen Form der Teile und kann für kleine Dimensionen bis herunter auf $\pm 0,1$ mm gehen, so daß sich ein Großteil

der spanabhebenden Bearbeitung vermeiden läßt. Die noch notwendigen Nacharbeiten an Präzisionsgußstücken umfassen z. B. Bearbeitung von Gleit- und Paßflächen, Ausführen von kleinen Bohrungen und Gewinden, Polieren usw. Größere Bohrungen, deren Toleranzen nicht zu eng liegen, können ebenfalls fertig gegossen werden.

Neben den offensichtlichen Vorteilen bei der Verwendung von nicht oder schwierig bearbeitbaren Werkstoffen, wie Stellite usw., sind Präzisionsgußstücke besonders vorteilhaft bei Teilen, die durch ihre unregelmäßigen und exzentrischen Formen hohe Bearbeitungskosten

Tab. 2. Vergleich von Fabrikationskosten bei Verwendung von Präzisionsguß

Teil A (Serie von 250 Stück)

Aus Stange bearbeitet inkl. Material und Werkzeugkosten	Fr. 31.90
Präzisionsgußteil	Fr. 4.60
Zusätzliche Bearbeitung	Fr. 8.75
Amortisation der Werkzeugkosten auf 250 Stück	Fr. 7.35
Total	Fr. 20.70

Einsparung bei Verwendung von Präzisionsguß

Fr. 11.20

Teil B (Serie von 750 Stück)

Aus Stange bearbeitet inkl. Material und Werkzeugkosten	Fr. 15.50
Präzisionsgußteil	Fr. 2.20
Zusätzliche Bearbeitung	Fr. 2.50
Amortisation der Werkzeugkosten auf 750 Stück	Fr. -0.85
Total	Fr. 5.55

Einsparung bei Verwendung von Präzisionsguß

Fr. 9.95

durch Fräsen und verwandte Operationen verursachen und kostspielige Maschinen, Vorrichtungen und Facharbeiter zu ihrer Herstellung erfordern. Ein Beispiel für die Einsparungsmöglichkeiten bei einem Bestandteil für Werkzeugmaschinen zeigt die folgende Aufstellung (Tab. 2), wobei die Serie von 250 Stück als sehr klein zu bezeichnen ist. Bei einer Verzehnfachung der Stückzahl sinken die Amortisationskosten für die Kokille beträchtlich, so daß die Gestehungskosten bei Verwendung von Präzisionsgußteilen noch weiter fallen.

Die Oberfläche der Gußstücke ist durch die Verwendung von speziell aufbereitetem Formmaterial außerordentlich fein. Die mittlere Oberflächenrauigkeit beträgt $RMS = 60-100 \mu''$ entsprechend 0,0015 bis 0,0025 mm.

Durch die Anwendung eines erhöhten Gießdruckes beim Schleudern ist es möglich, dünne Wandungen und scharfe Spitzen einwandfrei zu erzeugen. Im übrigen gelten für die Konstruktion von Präzisionsgußstücken dieselben Gesichtspunkte wie für die Gestaltung aller Gußstücke, d.h. scharfe Querschnittsveränderungen, scharfe einspringende Kanten, allzu schlanke fliegende Bohrungen usw. sollten möglichst vermieden werden.

Durch die Art des Fabrikationsprozesses, sowie durch

das Erfordernis relativ teurer Kokillen ist das beschriebene Präzisionsgießverfahren vorwiegend für die Fabrikation von Massenartikeln geeignet. In dieser Hinsicht gelten ähnliche Gesichtspunkte wie für den Spritzguß. Um jedoch auch kleine Serien oder sogar Einzelstücke wirtschaftlich herstellen zu können, wurde ein ergänzendes Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, ohne Kokillen und ohne ausschmelzbare Modelle auszukommen. Die erzielbare Genauigkeit und Oberflächenbeschaffenheit ist dabei durchaus mit den im Ausschmelzverfahren erzielbaren Werten vergleichbar.

Dieses neue Verfahren erlaubt insbesondere, größere Stücke, die sonst im Ausschmelzverfahren nicht mehr herstellbar sind, zu fabrizieren. Insbesondere kommen in Frage: dickwandige Maschinen- und Apparatebestandteile bis zu einem Stückgewicht von 10 kg, vorgegossene Matrizen usw.

Das Präzisionsgießverfahren ist verhältnismäßig neu und muß sich seinen Platz in der Industrie erst noch behaupten. Wenn aber sowohl der Konstrukteur als auch der Betriebsmann sich erst einmal darüber klar sind, was das Präzisionsgießverfahren, richtig angewandt, zu leisten imstande ist, werden sich bestimmt in naher Zukunft neue und interessante Anwendungsgebiete eröffnen.

Die Anlage für flüssigen Wasserstoff an der Universität Zürich*

Von KLAUS CLUSIUS

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Aufgabe der Anlage

Während sich die Verwendung von flüssiger Luft bei vielen Arbeiten mit rein chemischer Zielsetzung schon weitgehend durchgesetzt hat, ist dies mit flüssigem Wasserstoff noch nicht der Fall. Dabei lassen sich manche chemische Untersuchungen bei Benützung von flüssigem Wasserstoff einfacher, rascher und genauer durchführen als ohne dieses Kühlmittel.

1. Die Reindarstellung der Wasserstoffisotope (H_2 , HD und D_2) sowie ihrer Ortho- und Para-Modifikationen wird durch flüssigen Wasserstoff teils erleichtert, teils überhaupt erst möglich.

2. In ausgedehnten Apparaturen (die gesamte Rohrlänge der Zürcher Trennrohranlage für gasförmige Isotope beträgt $\frac{1}{4}$ km) können außer Helium, Wasserstoff und Neon alle Gase selbst bei kleiner Konzentration an beliebiger Stelle quantitativ gesammelt werden, wenn mit flüssigem Wasserstoff gekühlt wird. Hilft man noch mit Adsorptionskohle nach, so werden auch He, H_2 , D_2 und Ne restlos gewinnbar.

3. Helium, Wasserstoff und Neon lassen sich bei che-

mischen Umsetzungen als indifferente Trägergase benutzen und durch flüssigen Wasserstoff wieder abtrennen, während gasförmige Reaktionsprodukte quantitativ ausgefroren werden, die wie N_2 , CO, O_2 , CH_4 , NO u. dgl. bei kleinem Partialdruck durch flüssige Luft nicht mehr erfaßbar sind.

4. Zahlreiche Probleme der Phasenlehre, der optischen und elektrischen Eigenschaften, des mechanischen Verhaltens und der Wärmeleitung von metallischen und plastischen Werkstoffen lassen sich mit flüssigem bzw. festem Wasserstoff bis 10° abs. hinab bearbeiten.

5. Die Verflüssigungsanlage liefert extrem reinen Wasserstoff (99,99% H_2) bis 250 atü als Nebenprodukt, was für viele chemische Arbeiten willkommen ist. Durch Kondensation und nachfolgende Verdampfung von reinem Wasserstoff werden ohne einen Zusatzkompressor Drucke bis zu 1000 atü für Hydrierversuche und ähnliche Aufgaben erreichbar.

6. Weiter können kalorische Daten wie der Entropieverlauf und der Energieinhalt chemischer Verbindungen zur Berechnung von Gleichgewichten mit großer Genauigkeit erhalten werden; zur Erlangung dieser Daten bleibt die Abkühlung mit flüssiger Luft stets unzureichend, während eine Kühlung mit flüssigem Helium in den meisten Fällen unnötig ist.

* Vorgetragen auf der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Neuenburg am 1. März 1953.

7. Falls es dennoch notwendig erscheint, kann schließlich flüssiges Helium in kleinerem Maßstabe nach dem SIMONSchen Expansionsverfahren von festem Wasserstoff aus erhalten werden. Die so gewinnbaren Mengen reichen in vielen Fällen zur Erforschung der Supraleitung, der Molwärme chemischer Verbindungen, der Elektronenwärme der Metalle, des Kristall-Para- und Ferromagnetismus und für ähnliche Aufgaben aus.

Aufbau der Anlage

Zur Erschließung der genannten Arbeitsmöglichkeiten wurde eine Wasserstoffverflüssigung an der Universität Zürich eingerichtet. Beim Bau einer solchen Anlage sind anzustreben: eine kurze Anlaufzeit, ein ökonomischer Verbrauch des zur Vorkühlung dienenden flüssigen Stickstoffs, die Verwendung ungereinigten, technischen Bombenwasserstoffs und stete Betriebsbereitschaft bei einfacher Bedienung.

Die *kurze Anlaufzeit* wird durch Wahl geeigneter Wärmeaustauscher, die geringes Gewicht mit großer Austauschfläche vereinen, und durch passende Gasführung während der Abkühlungsperiode erreicht. Als Wärmeaustauscher sind teils Gegenströmer nach HAMPSON, teils Kreuzgegenströmer vorgesehen, bei denen gewichtsmäßig fast nur der Hochdruckteil in Rechnung tritt. Durch zwei Umwegleitungen werden während der Abkühlung die unter dem Vorkühler liegenden Gegenströmer hinsichtlich ihrer Eigenschaft des Wärmeaustausches lahmgelegt; ein Teil des dabei austretenden kalten Wasserstoffs kühlt zugleich die Transportgefäße für flüssigen Wasserstoff vor.

Zur *Vorkühlung* wird aus Sicherheitsgründen ausschließlich flüssiger Stickstoff verwendet, der dicht über seinem Tripelpunkt (63°K) siedet. Der Wasserstoff wird dadurch bis 65°K vorgekühlt. Der Wärmeinhalt des verdampfenden Stickstoffs wird durch Wärmeaustauscher zurückgewonnen.

Erfahrungsgemäß muß der zur Verflüssigung kommende *Wasserstoff* rein sein. Gewöhnlich wird der Wasserstoff im Hochdruckteil bei tiefer Temperatur durch Adsorptionsmittel von gasförmigen Beimengungen befreit. Dieses Vorgehen bringt verschiedene Nachteile:

1. Wegen des starken Einflusses der VAN DER WAALSschen Kräfte bei tiefer Temperatur und hohem Druck ist die Konzentration gasförmiger Verunreinigungen im Hochdruckwasserstoff ein Mehrfaches ihres gewöhnlichen Sättigungsdruckes.

2. Der Wasserstoff hat bei 65°K und 150 atü etwa 80% der Flüssigkeitsdichte und kommt bei dieser hohen Konzentration mit den ausgefrorenen Verunreinigungen in engste Berührung; dadurch wird die Explosionsgefahr erhöht, wenn gelegentlich größere Sauerstoffmengen im Kondensat auftreten sollten.

3. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Verunreinigungen ist im Gas bei tiefer Temperatur und hohen Drucken gering. Die Größe der Reiniger darf also nicht unter

einem gewissen Mindestmaß liegen, um sie wirksam zu machen. Dadurch wird ein höherer Verbrauch an flüssigem Stickstoff für die erste Abkühlung und ein laufender weiterer Verbrauch für die am Adsorbens eintretende Ortho-Para- H_2 -Katalyse nötig.

4. Adsorptionsreiniger verlangen zusätzliche Wartung durch Ausheizen zwischen den Verflüssigungen.

Wegen dieser Mißstände wurde zur Reinigung des käuflichen technischen Bombenwasserstoffs ein neuer Weg beschritten¹: Der auf 1,5 ata entspannte und auf 65°K vorgekühlte Rohwasserstoff wird in einem als Reiniger ausgebildeten Gegenströmer weiter auf etwa 40°K abgekühlt, wobei sich alle gasförmigen Verunreinigungen in fester Form abscheiden, darauf wieder auf 65°K erwärmt und kalt mit dem unverflüssigt gebliebenen Anteil des Kreislaufwasserstoffs vermischt. Bei dieser Niederdruckreinigung treten nur Dichten des Wasserstoffs von maximal 1,3% der Flüssigkeitsdichte auf, der Diffusionskoeffizient hat 100mal größere Werte als bei 150 Atm Druck, so daß der Reiniger verhältnismäßig klein sein kann, die Abscheidung erfolgt wirklich beim Sättigungsdruck der Verunreinigungen, der selbst für Stickstoff bei 40°K vernachlässigbar ist, die Ortho-Para-Katalyse und der mit ihr verbundene Stickstoffverbrauch fallen weg und ein Ausheizen des Reinigers ist unnötig, da die abgeschiedenen Kondensate später von selbst rückstandslos verdampfen.

Diese Maßnahme verbürgt ferner die stete *Betriebsbereitschaft* bei einfacher Bedienung, da die Reinigung des Wasserstoffs gleichzeitig mit der Verflüssigung erfolgt.

Der Verflüssiger

Der nach diesen Gesichtspunkten gänzlich aus Metall konstruierte Verflüssiger ist zur Verminderung der Strahlungsverluste außen versilbert. Er hängt in einem mit blankem Kupferblech ausgekleideten Stahlmantel, der mit einer Silikon-Öl-Diffusionspumpe und einer zweistufigen rotierenden Ölpumpe während der Verflüssigung dauernd hoch evakuiert wird. Er wird mit Wasserstoff von 160 atü gespeist, den ein 23-m^3 -Spezialkompressor der Firma Hofer, Mülheim/Ruhr, verdichtet. Die Wasserstoffmenge wird auf der Niederdruckseite nach dem Vorbild des Leidener Kältelabors durch zwei Gasbehälter mit je 1 m^3 Fassungsvermögen geregelt, von denen der eine an der Ansaugleitung des Kompressors liegt, während der andere den verdampfenden flüssigen Wasserstoff aus den Vorrats- und Versuchsgefäßen aufnimmt. Dadurch werden Pulsationen des Drucks in den Kryostaten vermieden, die von dem stoßweisen Arbeiten der Ventile in der Ansaugstufe des Kompressors herrühren, ein genaues Messen unmöglich machen und eine beschleunigte Verdampfung des Kühlmittels bewirken. Durch einen

¹ Dasselbe Prinzip wurde erstmals mit gutem Erfolg bei einem 1938 in München gebauten Verflüssiger angewendet, dessen spezielle Konstruktion aber bisher nicht veröffentlicht wurde.

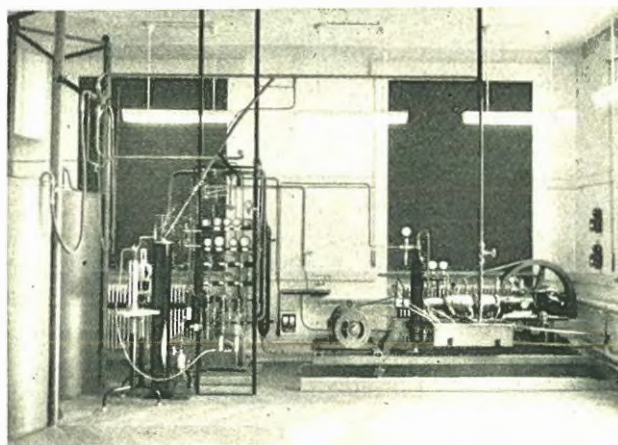


Abb. 1. Ansicht der Anlage zur Gewinnung von stündlich 7 Liter flüssigem Wasserstoff im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

Umschalthahn kann mit einem Handgriff die Rolle der beiden Gasbehälter vertauscht werden.

Die auf Abb. 1 gezeigte Anlage ist in einem eigens dafür geschaffenen Laboratorium mit Entlüftung an der Decke und mit reichlicher Installation für Gas, Wasser und Strom untergebracht. In die armierte Betondecke sind Jordahl-Schienen eingegossen, an denen größere Apparaturen, Leitungen und Montagegerüste frei aufgehängt werden können.

Arbeitsweise der Anlage

Etwa 10 Minuten nach dem *Anfahren* ist die Temperatur am Entspannungsventil auf 100°K gesunken, und nach weiteren 3–5 Minuten setzt die Verflüssigung ein. Alle 15–20 Minuten wird der verflüssigte reine Wasserstoff, der frei von jeder Trübung ist, in gläserne 5-Liter-Transportgefäße mit Leidener Hauben abgelassen. Wird diesen kein flüssiger Wasserstoff entnommen, so ist der Inhalt erst nach 60 Stunden völlig verdampft.

Die thermodynamische Bilanz der Anlage ist recht günstig, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Verflüssigungsdruck	160 kg/cm ²
Vorkühltemperatur	65°K
Ansaugleistung	2,05 kg H ₂ /Std.
Verflüssigte Menge/Std. = 7,05 Liter =	0,50 kg H ₂ /Std.
Verflüssigte Menge des angesaugten H ₂ /Std.	= 24,4 %
Nutzeffekt η	94,5 %
N ₂ -Bedarf zum Anfahren	3,5 kg
N ₂ -Bedarf stationär (Reiniger ausgeschaltet)	0,75 kg/Liter fl. H ₂
N ₂ -Bedarf stationär (Reiniger eingeschaltet)	0,78 kg/Liter fl. H ₂
Temperaturdifferenz am warmen Ende (Reiniger ausgeschaltet) (H ₂ -Ast / N ₂ -Ast)	1°C / 2°C
Temperaturdifferenz am warmen Ende (Reiniger eingeschaltet) (H ₂ -Ast / N ₂ -Ast)	4°C / 3°C
Anlaufzeit bis zum Einsetzen der Verflüssigung	13–15 Min.

Wird mit sauberem, zuvor schon verflüssigt gewesenen Wasserstoff gefahren, so kann der Reiniger ausgeschaltet werden. Der Verbrauch an flüssigem Stickstoff ist dann pro Liter H₂ um 30 g kleiner, als wenn bei Verwendung von technischem Bomben-H₂ der Reiniger eingeschaltet ist. Dieser unerhebliche Mehrbedarf ist vor allem auf den um 25 % größeren Energieumsatz in den H₂-Wärmeaustauschern bei eingeschaltetem Reiniger zurückzuführen.

Die Errichtung der Anlage wurde durch einen außerordentlichen Kredit des Kantons Zürich zum Ausbau des Laboratoriums, sowie durch Mittel der Eidgenössischen Stiftung zur Förderung Schweizerischer Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung und das Entgegenkommen der Firma Gebrüder Sulzer, Winterthur, und der Schweizerischen Metallwerke Selve & Co., Thun, ermöglicht, wofür auch hier gedankt sei.

Caolins, zéolythes dérivées, réactions championiques*

Par Dott. Ing. A. RÉBUFFAT, Milano

1° Etude de la caolinite et des argiles et de la formation des zéolythes

On a désiré communiquer les résultats obtenus moyennant une étude de longue haleine poursuivie pendant des années; tandis qu'il faudrait donner beaucoup de détails le temps se compte par minutes; on prie, donc d'accepter à l'avance des excuses. Des communications partielles ont été déjà faites à des Congrès, toutefois c'est seulement aujourd'hui que l'ensemble apparaît complet.

* Conférence faite à l'Assemblée d'hiver de la Société Suisse de Chimie, à Neuchâtel, le 1^{er} mars 1953.

L'étude du problème de la constitution des matériaux argileux réclame encore beaucoup d'attention, nos idées ont subi, dans les derniers cinquante ans, des modifications notables, sans que, toutefois, on soit parvenu à un accord général, particulièrement en rapport à certains points. En 1946, à la suite d'études sur les ciments et autres produits silicatés, on supposa que toutes les formules constitutives des matériaux argileux présenteraient le même inconvénient en rapport à la forme et à la position de l'eau de constitution. On indiqua avec le nom d'hydrosilal une disposition telle que l'individu soit formé par couches «indépendantes» de tétraèdres

SiO_2 et d'octaèdres AlO_6 ; telle liaison entre ces couches, l'eau moléculaire. On fixa que sous l'action de la chaleur un tel système se réduise, après déshydratation, à un mélange d'oxydes, mais que si, pendant la cuisson, le dit se trouve en présence d'un oxyde métallique possédant, à la température correspondante, une mobilité suffisante, ce dernier diffuse et se loge à la place de l'eau, produisant éloignement des plans réticulaires. En employant le carbonate de chaux, la masse obtenue après cuisson serait capable de réagir avec l'eau pour donner un produit zéolythique. En considérant les choses à ce point de vue, la «formation» appelée hydrosilal pourrait bien correspondre à la fameuse «Tonsubstanz» invoquée par SPANGEMBERG et autres. Les premiers résultats étaient tels qu'on les avait prévus; dans une deuxième série d'essais on employa, en masse, des caolins de toute sorte, des simples argiles, des marnes.

Tous les matériaux ont donné sans exception des résultats pareils. Les mélanges caolin-carbonate de chaux, soit comprimés, soit en masses poreuses et les marnes, cuits à environ 900°C , c'est-à-dire avant que se déclenche la réaction exothermique de l'alumine, réagissent avec l'eau suivant un processus particulier et donnent des masses possédantes un net caractère zéolythique et une très haute capacité d'échange.

Ces cuissons ont été contrôlées en rapport aux matières premières et aux produits obtenus, moyennant des radiogrammes. Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus avec des mélanges ternaires d'alumine, chaux, silice précipitée, dûment parfaits.

On a vérifié que réellement le carbonate de chaux cristallin ne donne pas de satisfaction. Cela nous dit qu'il faut partir, pour comprendre les faits, du point de vue des réactions à l'état solide et pas d'un autre. Pareillement on a contrôlé que dans tout cas les cuits présentent une augmentation de volume sensible et que au contraire après cuisson au-dessus de 900°C on trouve un retrait, ce sont les phénomènes exposés par O. RÉBUFFAT en 93.

Les radiogrammes nous donnent des indications notables. L'interférence des caolins disparaît, toutefois on ne trouve aucune ressemblance avec ceux des silicates et aluminates de chaux, ou du géhlenite. On note, assurément, la présence d'aluminate monocalcique mais faible, tandis que certaines entre les interférences paraissent caractéristiques.

Point très notable, les mélanges ternaires déjà dits ne présentent, même après trente heures de cuisson à 900°C un radiogramme pareil.

La cuisson à 1450°C donne des radiogrammes révélant la présence de silicates et aluminates de chaux, toutefois on n'a pas là un simple mélange. En effet la réaction de ces cuits avec l'eau diffère quelque peu de celle des cuits à 900°C mais est analogue: moins de zéolythe et plus de prodnits d'hydrolyse.

Tous les cuits, sans exception, s'hydratent en contact avec l'eau et font prise. Lorsqu'ils contiennent un trop

fort excès de chaux, le dégagement de chaleur est sensible, mais dans les cas normaux, la réaction est légèrement endothermique et en tout cas absolument lente, la chaux superflue vient éliminée «lentement». La lenteur varie avec la grosseur des grains car les phénomènes de diffusion entrent en jeu et on le met aisément en relief; en effet on avait trop oublié, dans certains cas, l'influence de l'osmose. De temps en temps on contrôle le numéro d'hydrolyse ou «nhyd», ce dernier diminue dans le temps, jusqu'au point où on obtient le zéro. A ce moment la zéolythe de calcium est formée, la masse retient, quelle que soit la provenance du matériau de partance, de trois à quatre Ca^{++} pour chaque mol. de Al_2O_3 . Bien que l'état ionique soit assuré la transformation de l'oxyde en ion était nettement inexplicable. L'allure très lente et légèrement endothermique nous donna le premier éveil. Par la suite on observa que en mettant en contact d'une zéolythe de calcium «incomplètement formée» des ions à valence variable on obtenait une augmentation de valence; ainsi pour le fer, le cobalt et notamment pour le titane. On se demanda si parfois on n'aurait pas là une formation d'eau oxygénée, naturellement la recherche était entravée soit par la forte alcalinité du milieu, soit par la nature des matériaux et la lenteur même du phénomène, toutefois les résultats étaient positifs. La cause? L'explication n'est nullement aisée, on songe à une action de champ, mais on a un jeu de charges lequel n'est pas encore très clair, il faudra encore de l'effort. De toute façon si nous portons en compte, d'une côté la chaleur d'hydratation de l'oxyde et celle de décomposition de l'eau oxygénée, et de l'autre la chaleur nécessaire pour la formation de H_2O_2 nous sommes en dessous d'environ 7000 cal; l'allure, donc, se trouverait justifiée.

On pense que quelque chose d'analogue arrive dans la formation de l'outremer.

L'étude du radiogramme obtenu avec nos zéolythes de calcium a dévoilé aussi quelque chose de nouveau. Ainsi que l'on sait STRÄTLING a confirmé les études de O. RÉBUFFAT sur le caolin déshydraté; il a obtenu aussi que ce dernier absorbe des solutions de chaux, trois et demi mol. de chaux pour chaque mol. de caolin de partance. Par la suite aussi MALQUORI a confirmé ce chiffre; toutefois STRÄTLING nous avait donné le radiogramme du produit obtenu: ses interférences sont parfaitement comparables à celles obtenues avec la zéolythe de calcium. On parvient donc, de deux façons, bien différentes, aux mêmes résultats. D'ailleurs STRÄTLING s'était bien douté, qu'il eût là une zéolythe mais il exigeait une coïncidence absolue entre ses radiogrammes et ceux obtenus avec les zéolythes naturelles et cela n'apparaît pas juste.

L'ensemble de ces résultats se doit à la forme structurale particulière commune aux matériaux argileux, que nous avons indiqué avec le nom de silal. Ici un modèle lequel peut représenter la structure de la caolinite. Nous considérons cette dernière tel un aggloméré régulier des résidus laissés par un processus particulier et graduel de

disgrégation de certains entre les matériaux silicatés. On la conçoit comme formée par deux couches de silice (enveloppe) serrantes un noyau formé par deux couches d'alumine activée. Entre l'enveloppe et le noyau deux interfoliums contenant l'eau moléculaire, prisonnière et par cela même formante lien; nous pensons que cela n'enfreint pas le principe de PAULING auquel, d'ailleurs, nous attribuons une signification bien plus profonde. C'est le noyau qui est le plus chargé, six charges pour deux Al, donc huit au maximum pour chaque mol. de caolinite. Nous observons trois plans dans lesquels la densité des atomes d'oxygène est maxima; en adoptant les valeurs moyens connus on peut calculer en environ 7,3 Å la distance, suivant l'axe *c*, de ces plans. En plus, dans chaque espace pareil on trouve une couche de Si et une de Al, c'est-à-dire une disposition asymétrique, ainsi que accepté. Il serait aisé de montrer que cette façon de voir permet de se rendre compte de toutes, sans exception, les propriétés de la caolinite.

2° Les réactions nommées championiques, les zéolyses autres que celles alcalines

L'interprétation des résultats qu'on obtenait en employant nos zéolyses dans l'échange ionique exigea beaucoup de temps et de travail car non seulement nous nous trouvions en présence d'un pouvoir d'échange plus fort que celui de tout autre échangeur, mais nous observions une foule de phénomènes nouveaux, ainsi bien des hypothèses ont été placées avant qu'on parvienne à celle qui donne satisfaction et que nous nous bornons à indiquer ici.

Il faut se référer à un modèle formé par un noyau chargé clos dans une enveloppe constituée par deux couches également chargées, du même signe que le noyau. On suppose que ce modèle soit limité dans la direction *c* mais sans bornes dans celles *a* et *b*. Les interfoliums peuvent être remplis par un solvant neutre, dans notre cas par l'eau, cette dernière est à supposer polarisée par orientation. Cela nous donne un *trieur* capable d'attirer toute charge de signe opposé qui arrive à portée de ses lignes de force, mais sans action sur toute particule neutre et encore repoussant toute charge du même signe. Les possibilités d'un tel trieur sont exclusivement mécano-électriques, il a une certaine capacité d'imagasiner des ions chargés mais rien de plus, on dirait qu'il faut que les charges à englober lui soient offertes sur un plateau; aucun effort chimique de sa part. C'est le solvant à affaiblir les liens jusqu'à les briser, ainsi, en plus de l'action de triage, nous avons à considérer et l'action préalable du solvant et les actions, secondaires, entre ion et ion ou entre les dits et le solvant même. Ainsi, tout groupe compact tel, p. ex. l'uranyle, sera englobé tel quel, tout autre repoussé ou bien restera simplement en dehors, suivant sa charge.

Il est paisible que en introduisant dans le milieu solvant des ions du même signe que le modèle nous cons-

tituons un champ «antagoniste» au dit, des ions de signe contraire donneront un champ favorable. Supposons que ce dernier cas soit réalisé, un certain nombre d'ions se logera dans les interfoliums, fera paquet. Des ions nouveaux survenants, surviendront aussi des chocs élastiques; dans un jeu pareil il faudrait que l'ion placé en opposition à celui heurté se déplace, le modèle s'opposerait à ce déplacement, toutefois non seulement le contour du dit est quelconque, mais la fréquence des chocs diffère de point à point, donc le système admet à tout instant une résultante dirigée vers le solvant. Ainsi le jeu est continu, à tout instant des ions entrent et d'autres sortent, cela alors même que le modèle est saturé; naturellement puisque les ions roulent le long de surfaces équipotentiaux, il n'y a pas de «travail» fourni.

Lorsque le phénomène se développe entre un modèle chargé d'ions A et une solution contenant ions B, C... on a, ion contre ion, l'échange ionique, continu, tel que l'équilibre est seulement statistique; on y parvient lorsque le flux entrant à la même composition du flux sortant. Cette affirmation nous permet d'écrire d'une façon très simple les véritables équations fondamentales de l'échange; elles nous font comprendre, ce que jusqu'ici n'était pas simple de faire, pourquoi moyennant l'échange vous pouvez rendre un résidu ionique petit ainsi que vous voulez, mais vous ne pouvez jamais le rendre nul. De même on justifie la nécessité pratique de la percolation.

Ainsi qu'on exposera mieux dans le détail, tout l'ensemble ne pourrait plus être convenablement indiqué avec le nom d'échange ionique, on propose donc d'adopter l'indication «réactions entre ions dues à l'existence de champs électriques» ou, en abrégé, de réactions championiques. Ces réactions championiques se doivent à un pouvoir de surface, toutefois toujours qu'on réalise quelque chose de pareil au modèle le phénomène se développe comme étant de volume. Les ions paquets ne peuvent d'aucune façon être emportés sans qu'une réaction championique ait lieu. Ainsi on peut laver à fond une zéolithe d'ammonium, jusqu'au point que si long qu'on la laisse dans l'eau le réactif de NESSLER ne donne d'indication sensible; mais si on ajoute une trace de sel sodique, voilà l'ammonium au dehors. On parvient à un résultat bien différent en employant des surfaces chargées «libres», ainsi dans un percolateur rempli avec de l'alumine activée il faut considérer une foule de petits tuyaux de diamètres *sensible*, à parois chargées; c'est bien ce fait qui permet d'obtenir, en variant le solvant, les développements chromatographiques qu'une véritable zéolithe ne donne pas et cela malgré le fait que la partie active soit la même.

L'emploi de nos zéolyses nous a permis de faire des observations qu'on résumera en bref. Elles réalisent un modèle à charge négative lequel peut englober jusqu'à huit charges positives pour un de Al_2O_3 ; elles résistent bien à l'action des alcalis mais bien peu aux acides. Autour de ce trieur on peut former un champ favorable

moyennant une base soluble ou un sel dissocié à réaction basique, ou bien un champ antagoniste avec un acide ou un sel dissocié acide. Avec une solution de sel neutre et une zéolyte *non remplie* on rend acide, par adsorption d'ions positifs, le milieu, mais le phénomène est faible, bien logiquement.

La solubilité des sels influe aussi bien que leur état de dissociation, et leur comportement habituel, vis-à-vis l'un de l'autre ne vient aucunement modifié. La chaleur agit telle accélérateur, car elle excite les mouvements dans les liquides.

Un milieu négatif constitué par une solution de bisulphite «rappelle» les ions d'une zéolyte, ils s'additionnent aux molécules après réduction en donnant des complexes lesquels rentrent dans la zéolyte aussitôt que l'intensité du champ est diminuée d'assez. Nous sommes bien navrés d'être obligés d'ajouter qu'il nous a été *impossible* d'obtenir, jusqu'ici, une preuve qui soit satisfaisante de l'échange de l'ion hydrogène; bien au contraire, toutes les observations qu'on a faites conduisent à songer que cet élément pourrait ne passer jamais dans la zéolyte à cause de la vitesse avec laquelle il passe à l'état moléculaire, neutre, insoluble.

Les phénomènes les plus saillants sont ceux dus à l'irréversibilité, qu'on note dans certains cas. Moyennant une solution cuivrique on transforme une zéolyte de sodium: le premier relief est que vous pouvez le faire dans des conditions telles que les équations ne répondent plus et cela parce que le cuivre «se concentre» dans la zéolyte. Mais si vous plongez cette dernière dans une solution neutre d'un sel sodique vous ne pourrez jamais, quelle que soit la concentration ou le volume du liquide, obtenir que le cuivre soit échangé. Il ne faut pas s'empresse de croire qu'il se soit lié aux composants de la zéolyte; plongez cette dernière dans une solution de NaOH ou KOH: les ions cuivriques seront tout de suite poussés au dehors et on obtient un vrai «sol» qu'on peut conserver longtemps. Aussi avec l'ammoniaque on observe que le cuivre passe dans la liqueur, c'est dans le milieu qu'à lieu la formation de complexes. Le sulphite de sodium est sans action sur la zéolyte de cuivre, le bisulphite rappelle les ions cuivriques, les transforme en cuivreux les renvoie la remplir. Le sulphate n'agit pas; le bisulphate avec énergie mais sans provoquer, naturellement, de réduction.

Ces phénomènes sont communs à plusieurs éléments, le degré varie, toutefois. Et les résultats peuvent aussi différer car l'ion conserve toujours son individualité. Une seule est la cause possible: à savoir que lorsque le phénomène se présente on le doit au fait que les ions ont formés des groupes tels qu'il ne viennent pas déplacés par des chocs d'ions simples. On a là des liaisons homéopolaire, la force desquelles dépend, naturellement et de la nature de l'ion et de celles des groupements. Nous comprenons parfaitement ce que cette explication peut importer d'hardi, mais c'est la seule, jusqu'ici, qui répond. En plus, nos essais nous ont donné:

- 1° Les éléments à valence fixe donnent tous des formations réversibles.
- 2° Les éléments à valence variable donnent tous des formations homéopolaire.
- 3° Tandis que les ions à valence fixe n'agissent pas sur les formations dites, les ions à valence variable agissent toujours. On peut obtenir une zéolyte mixte zinc-cuivre si on plonge une zéolyte de zinc dans une solution cuivrique, cela sans réciprocité, c'est-à-dire qu'une solution de sel de zinc n'agit pas sur une zéolyte de cuivre.

Jusqu'ici nous n'avons pas trouvé d'exception; un ion pouvant prendre plusieurs valences donnera, en général, au moins un type de formation pour chaque valence et des formations mixtes.

Dans une communication abrégée il nous est impossible de donner notice détaillée de chaque zéolyte; nous désirons mettre en relief, toutefois, l'intérêt que ces trieurs présentent. Il faut insister sur le point fondamental de l'indépendance complète des ions paquets de la zéolyte. Ainsi avec celle de cobalt vous n'obtiendrez jamais, même en chauffant, le bleu de THÉNARD. Au contraire les ions paquets sont liables entre eux suivant leur comportement habituel, ainsi la zéolyte cobalt-zinc donne, à chaud; le vert de RIEMANN; les ions cuivre se lient aussi à froid avec ceux d'étain, etc.

Naturellement, la charge que l'ion porte est fondamentale, ainsi les cyanures alcalins «emportent» les cations des zéolytes mais les complexent: vous pouvez former avec une zéolyte cuivrique du cuprocyanure de cuivre et sodium; la partie cationique peut être échangée, mais l'anionique non.

Le cuivre se prête bien, on obtient soit la forme cuivrique que celle cuivreuse et non seulement, mais on peut obtenir de l'hydroxyde cuivreux, l'existence duquel est confirmée.

Avec le fer on peut obtenir, sur un grand verre de montre, une masse de zéolyte ferreuse bleu intense. Lentement cette masse passe au vert par passage à la forme ferreuse ferrique et après à la forme ferrique jaune. On peut observer les trois formes dans le même temps, mais seulement la ferrique est stable. Avec le cobalt on montre et d'une façon assez aisée qu'on doit les belles colorations uniquement à des liaisons homéopolaire avec passage de valence, l'ancien problème serait résolu. Le nickel nous raconte que probablement la couleur verte de ces solutions se doit à l'existence persistente dans les solutions d'ions de deux valences.

Un point fondamental: quelle que soit la nature de la solution on ne peut obtenir que l'aluminium se fourre dans la zéolyte. Donc, il est toujours, quel que le sel dissous est, sous forme de complexe de WERNER: $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sans charges, un ion amphotère parfait, sans possibilité d'hydrolyse, succube, on dirait, soit des acides que des bases.

L'ion sortant des zéolytes montre des propriétés d'ad-

dition bien nettes. En traitant des zéolites ferriques par le bisulphite on parvient à une solution magnifiquement pareille à un rhodanate, il s'agit de complexes. Toutes les zéolites cèdent, aux solutions de sulphate d'alumine, leur remplissage, mais l'aluminium ne vient pas échangé, c'est l'ion sortant qui se lie en donnant des sulfoaluminates; il s'y lie avec sa valence, ainsi p. ex. on obtient le composé cobalteux aussi bien que le cobaltique, ces composés sont cristallisables par simple évaporation à l'air, toutefois il ne sont pas stables et c'est justement l'alumine se à séparer en laissant les sulphates dissous.

Vous pouvez vérifier aussi la différence qui passe entre un véritable sel double et un simplement mixte.

Il serait donc à prévoir que si un sel est tel que son anion, libre, serait insoluble, puisque le phénomène est continu, en plongeant dans une solution du dit une zéolite remplie avec le même cation, il faudrait que l'anion insoluble précipite sur la zéolite. Cela arrive justement; il suffit de traiter une zéolite sodique par une solution de sulphure de sodium pour la voir se recouvrir d'une couche bleue d'ions soufre. Aussi l'arsénic précipite.

Nous pensons que nous sommes seulement au début d'une voie nouvelle, vraisemblablement une voie très

longue. Par exemple, on pense que le phénomène des liaisons homéopolaires est si important qu'il conduit à envisager que l'état métallique soit réalisé par des réseaux où à la place habituelles des ions se trouvent des groupements, des vraies molécules formées par n ions, à rayon d'action raccourci, possédants un moment magnétique d'envergure. Si cela était non seulement les propriétés de l'état métallique vis-à-vis de celui des cristaux seraient justifiées, mais aussi la théorie de la conductivité serait plus claire.

Equations fondamentales de l'échange ionique réversible:

$$mK + nS = N = \text{Cost.}$$

$$\frac{X_z}{Y_z} = \frac{X_s}{Y_s} = \frac{mK}{nS} = \varrho \quad \text{Trieur: } \begin{cases} m = \text{quantité} \\ K = \text{pouvoir d'échange} \end{cases}$$

A l'équilibre:

$$X_z = \frac{mK \cdot nS}{N} \cdot \varrho \quad \text{Solvant: } \begin{cases} n = \text{quantité} \\ S = \text{concentration en ions} \end{cases}$$

$$X_s = Y_z = \frac{mK \cdot nS}{N}$$

$$Y_s = \frac{mK \cdot nS}{N} \cdot \frac{1}{\varrho} \quad \begin{array}{l} X_z; Y_z: \text{répartition dans la zéolite} \\ X_s; Y_s: \text{répartition dans le solvant} \end{array}$$

Chronique Chronik Cronaca

PAUL NIGGLI †

Bei der am 24. Januar von der Eidgenössischen Technischen Hochschule gemeinsam mit der Universität Zürich und der Naturforschenden Gesellschaft Zürich veranstalteten Erinnerungsfeier an PAUL NIGGLI gab Prof. P. KARRER den Lebenslauf des Verstorbenen. Aus einer aargauischen Lehrerfamilie stammend, 1888 in Zofingen geboren, habilitierte er sich 1913 an der ETH und 1914 außerdem auch an der Universität Zürich für Petrographie und Mineralogie, kam 1915 als Extraordinarius an die Universität Leipzig und vier Jahre später als Ordinarius an die Universität Tübingen. Im Jahre 1920 übernahm er den Lehrstuhl für Mineralogie und Petrographie an der ETH und an der Universität Zürich, welchem er bis an sein Lebensende verbunden blieb. Er leitete während fünfundzwanzig Jahren die schweizerische Geotechnische Kommission und erweiterte deren Arbeitskreis durch Herstellung eines besseren Kontaktes zwischen Wissenschaft und Technik. Der schweizerischen geologischen Kommission war NIGGLI bis an sein Lebensende petrographischer Berater. Er war Gründer und Vorstandsmitglied der Schweizerischen Petrographischen Gesellschaft. 1928–1931 war NIGGLI Rektor der ETH und 1940 bis 1942 Rektor der Universität Zürich. Sodann würdigte Prof. BRANDENBERGER die Tätigkeit NIGGLIS als Forscher und Lehrer. Sein Interessengebiet erschöpfte sich nicht in seinen Spezialfächern, es umfaßte auch die übrigen Naturwissenschaften und Geisteswissenschaften. Sein Talent war es, von einem Forschungsgebiet zum anderen Brücken zu schlagen und die Ergebnisse einer Wissenschaft auf einem ganz anderen Gebiet zu nutzen. NIGGLI liebte das Experiment nicht; er zog eine unbefangene Naturbetrachtung im GOETTESchen Sinne vor. Er war aber auch kein Theoretiker. Er ging bald induktiv und bald deduktiv vor und verstand es, beide Verfahrensarten zu kombinieren. Mehr als die einzelne Tatsache interessierte ihn

deren Systematisierung in Lehrbüchern und Einzelschriften. Sein Werk hat mitgewirkt zur Vorbereitung der jetzt notwendig gewordenen Neuorientierung der Mineralogie. E. HERZOG

Prof. Dr. R. WIZINGER, Direktor des Institutes für Farbenchemie an der Universität Basel, wurde zum Honorarprofessor an der Universität Freiburg im Breisgau ernannt.

Le Rassemblement européen des Arts Chimiques 1953. Dans le cadre du II^e Salon de la Chimie qui se tiendra à Paris du 18 au 29 juin prochain se dérouleront diverses manifestations telles que la Conférence Européenne de Technique Chimique; la II^e Session de Génie Chimique, réplique de celle qui avait soulevé un si vif intérêt en 1951; le Congrès International d'Esthétique et de Cosmétologie, plus une série de « Journées » consacrées respectivement à l'Ingénieur Chimiste; à la Corrosion; à la Mesure, au contrôle industriel et à la Régulation; à l'Analyse et aux Essais; aux Peintures, Pigments et Vernis; aux Corps Gras; au Caoutchouc et aux Elastomères de synthèse; aux Plastiques; aux Parfums naturels et synthétiques. Le programme de ce Rassemblement de tant d'aspects divers de la chimie appliquée se complètera par les Assemblées Générales de plusieurs Sociétés tandis que des séances de vulgarisation et la présentation de films documentaires initieront le grand public aux plus récents progrès de l'industrie, des causeries techniques et professionnelles étant réservées aux hommes de métier soucieux de se tenir au courant de l'évolution de leur spécialité. Il comprendra notamment le XXVI^e Congrès international de Chimie industrielle dont l'organisation générale sera conforme à celle des précédentes. Outre les communications présentées en sections, des conférences plénières y seront faites par d'éminentes personnalités françaises ou étrangères. Conformément à la tradition, les participants à ce Congrès auront l'occasion de se délasser en assistant aux excursions et

visites d'usines organisées à Paris et dans les régions industrielles.

Der XIII. Internationale Kongress für reine und angewandte Chemie findet vom 29. Juli bis 4. August 1953 in Stockholm statt. Im Zusammenhang mit diesem Kongress wird ein Symposium über Holzchemie in Stockholm abgehalten, während unmittelbar nachher in Uppsala ein Symposium über makromolekulare Chemie stattfindet. Adresse des Generalsekretärs: Dr. BENGT SANDBERG, XIII International Congress of Pure and Applied Chemistry, Stockholm 70, Schweden.

Ein Kongress der Internationalen Föderation textilchemischer und koloristischer Vereine findet vom 17. bis 19. September 1953 in Luzern statt. Die Organisation und Durchführung liegt in den Händen des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen.

Internationales Kolloquium über Fortschritte in der Kautschukindustrie (7. und 8. Oktober in Delft). Die Rubber-Stichting in Delft veranstaltet auch dieses Jahr ein Kolloquium für Fachleute der Kautschukindustrie, nachdem die letztjährige Veranstaltung mit 150 Teilnehmern aus dreizehn Staaten einen sehr guten Besuch aufwies. Vorgesehen sind zehn Vorträge; hiezu sind berufene Spezialisten aus Deutschland, Indonesien, England, Frankreich, Holland und den USA eingeladen worden. Im Anschluß an dieses Kolloquium wird voraussichtlich auch eine internationale Erfindertagung auf Kautschukgebiet stattfinden.

Der Dechema-Auskunftsdiens wurde im Jahre 1952 gegenüber dem Jahre 1951 wiederum in erhöhtem Maße aus allen Teilen der Welt in Anspruch genommen. 1781 schriftliche Auskünfte wurden erteilt (1951: 1484). Dazu kommt noch eine erhebliche Anzahl nicht erfaßter mündlicher und fernmündlicher Auskünfte. Den Erzeugern chemischer Apparate, Maschinen und Hilfsmaterialien kann deshalb nur empfohlen werden, die DECHEMA stets über neue Entwicklungen zu unterrichten, damit diese bei der Auskunftserteilung berücksichtigt werden können.

Eine «Chemical Plants Exhibition» in Verbindung mit einer «Engineering, Marine, and Welding Exhibition» findet vom 3. bis 17. September 1953 in London in der Olympia-Halle statt. Die Vorbereitung liegt in Händen der Firma F.W. Bridges & Sons, Ltd., London. – Nach einer der DECHEMA zugegangenen Mitteilung sind die Plätze in der Abteilung Chemische Apparate bereits voll belegt.

Ein endloses Trockenband für Versuche der Kautschukindustrie wurde für Forschungszwecke von der Rubber-Stichting in Delft angeschafft, das für die Fabrikationsentwicklung bestimmter Gummiwaren interessante Möglichkeiten bietet. So kann man z. B. mit Hilfe dieses Bandes Felle aus Latexmischungen herstellen. Auch ist es denkbar, daß sich für bestimmte Zwecke mit der Einführung eines solchen Bandes die Verwendung von Mischwalzwerken oder Streichtafeln erübrigt. Industriefirmen, die sich für die versuchsweise Benutzung dieses Bandes interessieren, werden gebeten, sich an die Direktion der Rubber-Stichting in Delft zu wenden. Eine Abbildung der Apparatur liegt im Internationalen Kautschukbüro, Sektion Schweiz, Tödistraße 9, Zürich 2, zur Einsichtnahme auf.

Das «Internationale Forum Zürich» veranstaltet in der Zeit vom 13. bis 18. April 1953 in der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich die «Vierten Gespräche von Zürich». Thema: «Grundlagen und Anwendungen der Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik.» Die Gespräche gliedern sich in einen theoretischen und in einen praktischen Teil. Der theoretische Teil wird Vorträge hervorragender Gelehrter (W. PAULI, VAN DER WAERDEN usw.) bringen. Der praktische Teil (Donnerstag bis und mit Samstag) bringt Vorträge der Herren DAVIES (Manchester), Anwendung der Statistik in den chemischen Industrien; TIPPETT (Manchester), Statistics as a Tool for Management Including Quality Control; Prof. LINDER (Zürich und Genf), Statistik in der medizinischen Forschung. Interessenten aus der Industrie sind als Teilnehmer besonders willkommen. Programme der «Vierten Gespräche von Zürich» sind durch das «Internationale Forum Zürich» erhältlich.

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

Generalversammlung vom 22. März 1953

Auf Grund der für die nächste Amtsperiode an der Generalversammlung vom Sonntag, den 22. März 1953, im Kongreßhaus Zürich erfolgten Wahlen hat sich der Vorstand des SChV wie folgt neu konstituiert:

Präsident: Dr. E. ZIEGLER, Direktor, Kempttal ZH,
Vizepräsident: Dr. A. FERRERO, Genf,
Sekretär: Dr. M. LÜTHI, Burgdorf,
Kassier: W. BURRI, dipl. chem., Luzern,
Beisitzer: Dr. H. AMMANN, P.-D., Fribourg,
F. BARFUSS, dipl. chem., Basel,
P. KOLLER, dipl. chem., St. Gallen.

Zum Präsidenten der Schweizerischen Chemiker-Kammer wählte der Vorstand Dr. A. FERRERO, Genf, und als Delegierte des Vorstandes in den beiden Standeskommissionen Dr. H. AMMANN sowie F. BARFUSS, dipl. chem.

Im übrigen beschloß die Generalversammlung in Gutheißung eines ihr von der Schweizerischen Chemiker-Kammer unterbreiteten, formulierten Antrages die Schaffung eines Schwei-

zerischen Chemiker-Registers. Die Vorarbeiten sind bereits so weit, daß mit der Eröffnung des Registers im kommenden Herbst gerechnet werden kann.

Neue Mitglieder

Affeltranger Karl, dipl. Chemiker, Färberstr. 14, Winterthur
Grütter Willy Fritz, stud. chem., Forrerstraße 26, Bern
Häberli Kurt, dipl. Chemiker, Echostr. 5, Neuhausen am Rhf.
Jaggi Hermann, stud. chem., Dürrmühle, Niederbipp BE
Jenny Felix, stud. phil., Thiersteinerrain 143, Basel
Piatti Luigi Dr., c/o Gebr. Sulzer AG., Winterthur
Revelly Pierre, dipl. Ing.-Chem., Schweiz. Sodafabrik, Zurzach
Sanz Manuel Dr., 6, route de Drize, Genève
Wyrsch Oskar, dipl. Ing.-Chem., Glatthbrugg

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

**Chemische Gesellschaft Zürich
und Physikalische Gesellschaft Zürich
Gemeinsame Sitzung vom 11. Februar 1953**

K. CLUSIUS (Zürich), *Flüssiger Wasserstoff*

Die Sitzung fand im neuen Hörsaal des Physikgebäudes der ETH statt. Dieser großzügige Neubau, der sowohl in architektonischer wie in technischer Hinsicht ein Meisterwerk ist, auf welches die Schweiz mit Recht stolz sein darf, bildete einen würdigen Rahmen zu den magistralen Experimenten, die man an diesem Vortrag zu sehen bekam. Die fabelhaften technischen Einrichtungen dieses Auditoriums ermöglichten es überhaupt erst, diese interessanten Versuche einer so großen Zuhörerschaft sichtbar zu machen.

Für Forschungen auf dem Gebiet der tiefen Temperaturen sind die flüssigen Phasen von Stickstoff, Wasserstoff, Helium usw. von großer Bedeutung. 1895 erreichte LINDE die Verflüssigung der Luft nach dem JOULE-THOMSON-Effekt. 1898 gelang dem englischen Chemiker DEWAR die erste Verflüssigung von Wasserstoff, und im Jahre 1908 stellte der Holländer KAMERLINGH ONNES flüssiges Helium dar.

Im Juli letzten Jahres konnte an der Universität Zürich eine Anlage zur Herstellung flüssigen Wasserstoffes in Betrieb genommen werden. Kurze Zeit später folgte eine Anlage für flüssiges Helium an der ETH.

Das Experimentieren mit flüssigem Wasserstoff erfordert viel mehr Zeit als das Experimentieren mit flüssiger Luft, ist doch die Verdampfungswärme 10mal kleiner, so daß die Versuche erst kurz vor der Durchführung vorbereitet werden können. Und nun zu den Experimenten.

Der flüssige Wasserstoff wird aus dem Vorratsgefäß, das mit einer Leidener Kappe verschlossen ist, in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes doppeltes DEWAR-Gefäß gepreßt. Ein eingeworfener Kork sinkt unter, ein gut getrocknetes Stückchen Holundermark schwimmt. Die Dichte des flüssigen Wasserstoffes ist nur 0,07.

Beim zweiten Versuch wird mit einem Gasthermometer (Federmanometer mit Messingzylinder) die Temperatur gemessen. Beim Eintauchen des Messingzylinders in flüssigen Stickstoff zeigt das Thermometer 78°K, beim Eintauchen in flüssigen Wasserstoff 20°K.

Um zu beweisen, daß es sich wirklich um flüssigen Wasserstoff handelt, füllt Prof. CLUSIUS einen Metallzylinder mit Seitenöffnung und Rohransatz durch Eintauchen und Ansaugen mit der Flüssigkeit. Das bei der Seitenöffnung austretende Gas ist brennbar (Sichtbarmachen der an und für sich farblosen Flamme mit Natrium).

In einem Entladungsrohr mit Luft bei Atmosphärendruck sind die Elektroden so weit auseinander, daß kein Funke überspringt. Taucht man ein am Entladungsrohr angeschmolzenes Röhrchen in flüssigen Wasserstoff, so tritt nach einiger Zeit Entladung auf. Es entsteht also ein Vakuum (Pumpwirkung).

Ein Glasrohr ist mit einem Manometer und mit einem luftgefüllten Ballon verbunden. Die Leitung zum Ballon ist mit einem Hahn verschlossen. Beim Eintauchen des Glasrohres in flüssigen Wasserstoff fällt zunächst der Druck im Manometer. Beim Zutritt von Luft aus dem Ballon wird diese im Glasrohr kondensiert und gefriert schließlich. Beim Öffnen und Umkehren des Glasrohres fällt unter Beifall des Publikums eine Stange Luft heraus.

Beim nächsten Versuch wird ein mit Ne gefülltes Entladungsrohr gezeigt. Beim Eintauchen eines angeschmolzenen Rohres in flüssigen Wasserstoff tritt keine Fluoreszenz auf, da Neon bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes noch einen Dampfdruck von 35 mm hat.

In einem weiteren Experiment wird der Isotopeneffekt auf den Schmelzpunkt des Wasserstoffs gezeigt. Bei der Kristallisation des Deuteriums ist die sogenannte «Vaporsnake» in der Projektion wunderbar zu sehen.

Schließlich wird noch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Kupfer gezeigt und in einem letzten Versuch die Supraleitfähigkeit bei Niobnitrid. Bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff und bei Kühlung mit flüssigem Wasserstoff ist das OHMSche Gesetz noch gültig. Erst beim Festwerden des Wasserstoffes tritt Supraleitung ein.

E. HENZOG

**Chemische Gesellschaft Zürich und
Berner Chemische Gesellschaft**

Sitzungen vom 25. und 26. Februar 1953

N. J. LEONARD (University of Illinois), *Reductive Cyclisation and Some of Its Applications*

Hydrierung über einem Kupferchromitkatalysator bei hoher Temperatur und hohem Druck wurde angewendet, um den reduktiven Ringschluß von Nitro-diestern, Oximino-diestern, Amino- α -ketocestern und Diamino-diestern zu bewerkstelligen. Von diesen genannten Ausgangsprodukten sind im allgemeinen diejenigen zugänglich, die 1-Aza-bicyclo-Verbindungen mit den folgenden Kombinationen von Ringgrößen haben: 5,5; 5,6; 5,7; 6,7. Unter den Verbindungen, welche durch die allgemeine Methode von reduktiver Zyklisation zugänglich gemacht wurden, waren die Alkaloide Laburnin und Spartein in racemischer Form von besonderem Interesse. Die stereochemische Struktur erwies sich als übereinstimmend mit diesen und weiteren Alkaloiden aus der Senecio- und Lupin-Gruppe. — Die allgemeine Methode der reduktiven Zyklisation von Oximino-diestern durch Hydrierung über Kupferchromit bei hoher Temperatur und hohem Druck wurde auf die Synthese trizyklischer Verbindungen mit einer Stickstoffbrücke ausgedehnt. In einigen Fällen konnte deren stereochemische Konfiguration mit derjenigen von Naturprodukten identifiziert werden, welche durch Chromatographie auf d-Lactosehydrat erhalten worden waren. Hierbei erwies sich die Chromatographie als ein brauchbares qualitatives Werkzeug zur Unterscheidung von racemischen und meso-Formen, wo beide Möglichkeiten bestanden.

E. HENZOG (nach dem englischen Autoreferat)

Société Suisse de Chimie

Assemblée d'hiver à Neuchâtel, 1^{er} mars 1953

E. BOREL (Zürich), *De la réduction de l'acide 3,4-dinitrobenzoïque par les sucres*

L'acide 3,4-dinitrobenzoïque fut synthétisé ainsi que les produits de réduction de ce dernier, soit l'acide 3-nitro-4-nitroso, l'acide 3-nitro-4-hydroxylamino et l'acide 3-nitro-4-amino-benzoïque. Les spectres d'absorption de ces combinaisons chimiques ont été mesurés et comparés avec les spectres des solutions colorées des sucres, resp. de l'acide ascorbique traité avec l'acide 3,4-dinitrobenzoïque en milieu alcalin. L'acide 3,4-dinitrobenzoïque est réduit à froid par l'acide ascorbique presque totalement en acide 3-nitro-4-hydroxylamino-benzoïque et par les sucres à chaud en acide 3-nitro-4-hydroxylamino-benzoïque et en acide 3-nitro-4-amino-benzoïque. La quantité d'acide 3-nitro-4-hydroxylamino-benzoïque produite, dans des conditions standard fut mesurée colorimétriquement à la longueur d'onde de 5480 Å, pour quelques monosaccharides, di-saccharides et acides uroniques. Elle est environ de 0,05 gramme mo-

lécule d'acide 3-nitro-4-hydroxylamino-benzoïque par gramme molécule de sucre. La réaction obéit à la loi de LAMBERT-BEER et peut être appliquée pour le dosage des glucides.

La composition de quelques polysaccharides végétaux de plantes exotiques a été étudiée à l'aide de la chromatographie sur papier et du dosage au réactif dinitrobenzoïque, avec une marge d'erreur de 5 %. Le polysaccharide des tubercules de l'*Amorphophallus Konjak* contient du glucose-D et du mannose-D dans une proportion de 1 : 1,6; celui extrait des graines du *Trigonella Foenum Graecum* du galactose-D et du mannose-D dans une proportion de 1 : 1; celui extrait des graines du *Tamarindus Indica* du xylose-D, du galactose-D et du glucose-D dans une proportion de 1 : 2 : 3.

Autoréférent

HCH. ZOLLINGER (Basel), *Wirkung der Sulfosäuregruppe auf aromatische Systeme*

Trotz der großen technischen Bedeutung der Sulfosäuren sind die chemischen Grundlagen dieser Verbindungsklasse verhältnismäßig wenig bearbeitet worden. Dies kommt wohl vor allem daher, daß charakteristische Eigenschaften der Sulfosäuren (starke Elektrolyte, schwierige Trennung und Identifizierung von Isomeren bei Sulfierungen) die Untersuchung mit klassischen organischen Methoden sehr erschweren.

Aufschlüsse über die Konstitution und Wirkungsweise der aromatisch gebundenen Sulfogruppe wurden dadurch erhalten, daß ihr Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit eines weiteren Substituenten des gleichen Moleküls untersucht wurde. Dazu eignet sich die Messung der Aziditätskonstanten von Phenolen, aromatischen Ammoniumionen und Carbonsäuren. Frühere Arbeiten über die Wirkung von Sulfogruppen auf diese Gleichgewichte von Naphtholen¹ und Naphthylaminen² hatten bereits einen elektrostatischen Effekt, der auf dem Dipol und der negativen Ladung des SO_3^- -Restes beruht, qualitativ erkennen lassen.

Zur quantitativen Abklärung dieses Einflusses und zur Gewinnung von Aussagen über das Vorhandensein eines mesomeren Effektes wurden nun *Benzolsulfosäuren* untersucht und die gemessenen Aziditätskonstanten mit der Beziehung von HAMMETT³ für m- und p-substituierte Benzolderivate ausgewertet. In Tab. 1 sind die Resultate der potentiometrischen Bestimmung (pK -Werte) in Wasser bei einer ionalen Stärke $\mu = 0,1$ und 25,0°C sowie die nach HAMMETT ermittelten σ -Werte, die für die Wirkung der Sulfogruppe charakteristisch sind, zusammengestellt.

Tab. 1. Aziditätskonstanten und σ -Werte
($\mu = 0,10$; 25,0°C)

	pK_1	pK_2	$\sigma_{m-\text{SO}_3^-}$	$\sigma_{p-\text{SO}_3^-}$
Anilin	4,72			
Metanilsäure		3,69	+ 0,38	
Sulfanilsäure		3,21		+ 0,55
Phenol	9,86			
m-Phenolsulfosäure		9,07	+ 0,39	
p-Phenolsulfosäure		8,70		+ 0,58
Benzoesäure	4,10			
m-Sulfobenzoesäure		3,83	+ 0,27	
p-Sulfobenzoesäure		3,78		+ 0,32

Diese σ -Werte der m- und p-ständigen Sulfogruppe können mit denjenigen der etwa fünfzig Substituenten, die bisher in der Literatur beschrieben wurden (HAMMETT, l. c., u. a.), verglichen werden. Das erlaubt Voraussagen über die Reaktionsfähigkeit von Sulfosäuren, über die Möglichkeit des gleichwertigen Ersatzes anderer Substituenten durch Sulfogruppen usw.

Von besonderem Interesse ist der Unterschied der σ -Werte der p-Sulfogruppe des Anilin- und Phenolderivates einerseits, der p-Sulfobenzoesäure andererseits. Analoge Differenzen, die allerdings größer sind, konnten bisher bei der p-Nitro-, p- CH_3CO -, und p-CN-Gruppe u. a.⁴ beobachtet werden. Sie beruhen auf einer Aziditätsverstärkung in den Anilinen und Phenolen durch Resonanz, die in den p-Benzoesäurederivaten sowie in allen m-Verbindungen nicht möglich ist. Es kann deshalb geschlossen werden, daß die Sulfogruppe auch ein – wenn auch schwächerer – sogenannter negativer oder elektrophiler Substituent ist.

Eine weitere Komplikation tritt dadurch ein, daß die Sulfogruppe als Ganzes elektrisch negativ geladen ist. Sie ist u. W. der erste anionische Substituent, der bis heute nach der Methode von HAMMETT systematisch untersucht wurde. Während die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der ionalen Stärke im verdünnten Gebiet nach dem DENYE-HÜCKEL-Grenzesetz dieselbe ist, wenn Phenol, Anilin und Benzoesäure und ihre Derivate mit ungeladenen Substituenten unter sich verglichen werden (gleiche Aktivitätskoeffizienten!), ist dies bei der Gegenüberstellung mit den Sulfosäurederivaten nicht mehr der Fall: hier wird die Ionisation eines zweiten Protons gemessen (das erste, saurere gehört zur SO_3^- -Gruppe). Aus diesem Grund sind die σ -Werte der m- und p-Sulfosäure, nicht aber die der neutralen Substituenten, abhängig von der ionalen Stärke.

Dies wird gezeigt an der Auswertung von spektrophotometrisch im Gebiete von 220–255 $m\mu$ bestimmten Aziditätskonstanten der in Tab. 1 genannten Verbindungen bei ionalen Stärken von $\mu = 0,1$, 0,01 und 0,001. Die σ -Werte bei geringerer Ionenkonzentration sind kleiner als diejenigen von Tab. 1. Wesentlich ist jedoch, daß sich auch in diesen Fällen die für den mesomeren Effekt wichtigen Differenzen bei den p-Sulfoderivaten nachweisen lassen.

Autoreferat

¹ HCH. ZOLLINGER und W. BÜCHLER, *Helv. Chim. Acta* 33, 2002 (1950).

² A. BRYSON, *Trans. Faraday Soc.* 47, 528 (1951).

³ L. P. HAMMETT, *Amer. Chem. Soc.* 59, 96 (1937); *Physical Organic Chemistry* (1940), S. 186 ff.

⁴ Vgl. HAMMETT, l. c.; sowie J. D. ROBERTS, R. L. WEBB und F. A. McELHILL, *Amer. Chem. Soc.* 72, 408, 628 (1950); H. KLOOSTERZIEL und H. J. BACKER, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 71, 295 (1952); F. G. BORDWELL und G. D. COOPER, *Amer. Chem. Soc.* 74, 1058 (1952).

K. CLUSIUS (Zürich), *Die Anlage für flüssigen Wasserstoff an der Universität Zürich*. Der Vortrag erscheint in ausführlicher Form in diesem Heft der *Chimia* (s. S. 80).

K. CLUSIUS, H. MEYER, H. H. BÜHLER und E. SCHUMACHER (Zürich), *Die Anreicherung von ^{36}A in den Restgasen der technischen Ammoniaksynthese*

Der Siedepunkt des ^{36}A liegt aller Voraussicht nach tiefer als der von ^{40}A , so daß bei der Rektifikation der Luft die geringe, im Stickstoff noch verbleibende Argonmenge das leichte Isotop angereichert enthalten sollte. Anstatt den Stickstoff selbst zu untersuchen, ist es vorteilhafter, das Restgas der Ammoniakanlage in Visp aufzuarbeiten, in dem sich die Argonspuren konzentriert finden. Dank dem Entgegenkommen der Direktion der Lonza AG. in Basel konnte eine derartige Gasprobe genauer untersucht werden. Sie enthält:

H_2 71,0 %; N_2 21,3 %; NH_3 5,3 %; A 2,2 %; ($\text{Ne} + \text{He}$) 0,2 %.

Aus ihr wurde reines Argon durch Rektifikation gewonnen und dankenswerterweise von Herrn Dr. P. BÄRTSCH von der Physikalisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel massenspektroskopisch geprüft. Während gewöhnliches Argon 0,337 % ^{36}A enthält, zeigte das Visper Argon einen Gehalt von $(0,37 \pm 0,01)$ % ^{36}A . Die rund 10 % betragende Anreicherung des leichten Isotops entspricht einem außerordentlich hohen Rücklauf-

verhältnis des Argons in der Stickstoffkolonne, in der etwa zwanzig ideale Böden wirksam sein dürften. Argon ist eines der wenigen Beispiele, bei denen bei einem technischen Prozeß eine relativ beträchtliche Verschiebung des Isotopenverhältnisses stattfindet.

Autoreferat

K. CLUSIUS und E. RAMIREZ (Zürich), *Elektrolytische Trennung der seltenen Erden*

Die Ausnutzung der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen zur Stofftrennung hat bisher kaum zu einer präparativ brauchbaren Anordnung geführt. Die größte Schwierigkeit besteht in der Unterdrückung von Diffusion und Konvektion in Richtung des elektrischen Feldes. Erstere kann durch Verwendung großer Potentialgradienten hintangehalten werden und letztere durch Anordnung von zum Felde senkrechter Diaphragmen aus Dialysenpapier, das die Ionen durchläßt, aber Strömungen verhindert, ausgeschaltet werden. Konvektionsströme, die exakt senkrecht zur Feldrichtung stehen, sind nicht nur unschädlich, sondern zum Ausgleich von lokalen Konzentrationschwankungen sogar erwünscht. Eine solche Anordnung, die sich auf neuartige Weise hinsichtlich ihrer Flüssigkeitsströme äußerst einfach selbst steuert, wurde für Felder von 20–30 Volt/cm entwickelt. Gewöhnlich betragen die Rohrlängen 40–100 cm.

Zunächst gelang die quantitative Trennung von Modellsystemen; z. B. von Na⁺ und K⁺. Weiter konnte aus «reinen» käuflichen Rubidiumsätzen die letzte Spur Cäsium abgeschieden werden. Bei den seltenen Erden ließ sich Lanthan in wenigen Tagen aus verschiedenen Mischungen rein abtrennen:

	Anodenraum	Kathodenraum
1	La ⁺⁺⁺ 48 % Nd ⁺⁺⁺ 52 %	99 % < 1 %
2	La ⁺⁺⁺ 27 % Sm ⁺⁺⁺ 25 % Gd ⁺⁺⁺ 25 % Eu ⁺⁺⁺ } Tb ⁺⁺⁺ } 23 % Dy ⁺⁺⁺ } Ho ⁺⁺⁺ }	99 % < 1 %

Bei einer Pr(82 %)-Nd(18 %)-Mischung betrug in einem 40 cm langen Rohr die Verschiebung 94 % Pr – 6 % Nd, so daß eine größere Anlage sicher die Trennung dieser benachbarten Elemente gestatten wird. Eine Mischung der Terbinerden, die etwa 35 % Sm aufwies, gab im Kathodenraum eine Anreicherung dieses Elements auf 93 %. Anreicherungen im Anodenraum sind mit veränderter Technik gleichfalls möglich.

Trennversuche an Rubidium erzielten eine Anreicherung von 72,2 % ⁸⁵Rb⁺ (natürliche Konzentration) auf 73,8 % ⁸⁵Rb⁺, so daß auch hier erhebliche Trenneffekte beobachtet werden. Analoge Versuche sind auch mit Lithiumisotopen durchgeführt worden, jedoch konnte eine Analyse noch nicht ausgeführt werden.

Es liegt nahe, das Verfahren auf andere Ionen anzuwenden, wofür z. B. die Trennung von Zirkon und Hafnium sowie die präparative Herstellung verschiedener Aminosäuren und Polypeptide genannt seien.

Autoreferat

F. C. GNON (Bern), *Über die Biosynthese der Carotinoide bei Mucor hiemalis*

Es sind die gegenseitigen Beziehungen, welche bei der Bildung der einzelnen Carotinoide herrschen, beim Schimmelpilz *Mucor hiemalis* untersucht worden. Dieser Mikroorganismus ist auf einem Nährmilieu gezüchtet worden, welches als Kohlenstoffquelle Na-Acetat, als Stickstoffquelle Ammoniumsulfat und

als Mineralstoffquelle MgSO₄ und KH₂PO₄ enthält¹. Die Kulturen sind bei 20°C gehalten worden. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Alter der Kultur	Lycopin γ/g T.S.	γ-Carotin γ/g T.S.	β-Carotin γ/g T.S.
4	0,5	–	12,1
8	1,7	2,2	37,6
12	2,8	4,4	106
20	3,4	3,2	179,6
30	kein	kein	89,5
40	kein	kein	55,9

T.S. = Pilz-Trockensubstanz

Bis zum 20. Tag nehmen Gehalt an Lycopin, γ-Carotin und β-Carotin zu, und zwar ist die prozentuale Zunahme bei allen Carotinoiden ungefähr gleich groß. Am 30. und 40. Tag findet sich kein Lycopin und kein γ-Carotin mehr. Der Gehalt des β-Carotins sinkt rapid ab. In diesen älteren Stadien finden wir das Auftreten neuer Carotinoide, welche vorher nicht beobachtet worden sind. Eines dieser Carotinoide ist als *Mutatochrom* identifiziert worden. Die andern sind noch nicht identifiziert worden.

In Kulturen, welche bei 26°C gehalten worden sind, die also physiologisch älter sind als die entsprechenden bei 20°C, tritt das *Mutatochrom* schon nach 14 Tagen in Erscheinung. Die physiologisch jüngeren Kulturen (18°C) zeigen auch nach 30 Tagen noch kein *Mutatochrom*.

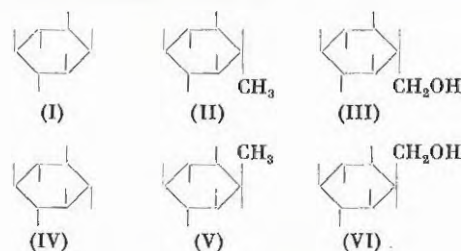
Die hier aufgeführten Ergebnisse weisen auf eine direkte Beziehung zwischen der Bildung von Lycopin, γ-Carotin und β-Carotin hin. Das Auftreten oxydierter Carotine, wie *Mutatochrom*, in dem Momente, wo größere Mengen an β-Carotin abgebaut werden, lassen darauf schließen, daß der Abbau der Carotinoide auf oxydativem Wege erfolgt.

Autoreferat

¹ SCHOPFER und GROB, *Experientia* 8, 140 (1952).

W. H. SCHOPFER (Berne) et TH. POSTERNAK (Bâle), *Les antagonistes compétitifs du méso-inositol*

Le méso-inositol est la seule, parmi les vitamines identifiées dont on ne connaisse pas l'antivitamine. Les formes γ et δ de l'hexachlorocyclohexane ne sont pas des antagonistes compétitifs du méso-inositol¹. Les nombreuses substances synthétisées par l'un de nous (POSTERNAK) ont été étudiées quant à leur action de facteur de croissance pour *Eremothecium Ashbyii* et *Neurospora crassa* «inositolless» réclamant le méso-inositol comme facteur de croissance vitaminique. Cinq d'entre elles ont agi comme des antagonistes compétitifs du méso-inositol (I): l'isomytilitol (II), l'oxy-isomytilitol (III), le scyllitol (IV), le mytilitol (V) et l'oxymytilitol (VI).



Dans les conditions de nos expériences, les résultats sont les suivants:

	taux d'inhibition	indice d'inhibition	taux désinhibition
isomytilitol . . .	0,7-1 mg	35-50	94-142
oxy-isomytilitol	0,6-1,55 mg	30-75	11-19
scyllitol	16,7 mg	835	
mytilitol	11,8-13,4 mg	590-670	
oxy-mytilitol	19 mg	950	

Taux d'inhibition: quantité d'antagoniste déterminant une inhibition de 50 % du développement.

Indice d'inhibition: rapport $\frac{\text{taux inhibition}}{\text{taux m-inositol}}$.

Taux de désinhibition: quantité déterminant une désinhibition de 100 %.

On voit que les cyclitols de la série du méso-inositol sont très actifs, plus que ceux de la série du scyllitol, ce qui est conforme aux prévisions. L'isomytilitol est l'antagoniste le plus actif. Ces antagonistes, dont l'action peut être rendue réversible par le méso-inositol, permettront d'étudier le rôle du méso-inositol. Autoréférencé

¹ W. H. SCHOFFER, Bull. Soc. Chim. Biol. 33, 1113 (1951).

G. BRUNISHOLZ et M. BODMER (Lausanne), Sur le système quaternaire $K^+ - Na^+ - Cl^- - H_2PO_4^- - H_2O$

Pour pouvoir établir les diagrammes de solubilité de ce système quaternaire (qui fait partie du système quinaire $K^+ - Na^+ - H^+ - Cl^- - PO_4^{3-} - H_2O$), les auteurs ont d'abord étudié les quatre systèmes ternaires limites.

1° Système $KCl - NaCl - H_2O$: Les résultats obtenus (à 25°, 50° et 75°) concordent bien avec les indications de la littérature et les complètent.

2° Système $KCl - KH_2PO_4 - H_2O$: Les diagrammes de solubilité de ce système ont été établis à 0°, 25°, 50° et 75°. La concordance avec les valeurs de KRASSILSCHTSCHIKOW¹ et les nôtres est relativement bonne à 0° et 25°. Les valeurs communiquées par ASKENASY et NESSLER² pour 0° diffèrent par contre considérablement de nos déterminations.

3° Système $KH_2PO_4 - NaH_2PO_4 - H_2O$: Ce système a été étudié à 0°, 25° et 75°. À 0° et 25°, le phosphate monosodique cristallise avec 2 molécules d'eau, même en présence de KH_2PO_4 .

À 75°, c'est le sel anhydre qui est stable. À cette température, on a affaire à des solutions très concentrées. La solution saturée simultanément de NaH_2PO_4 et KH_2PO_4 par exemple a une cote de 94 mol. g H_2O pour 100 équiv. g de sels dissous.

4° Système $NaCl - NaH_2PO_4 - H_2O$: Ce système a été établi pour 0°, 25° et 75°. Le domaine de cristallisation de $NaCl$, aux températures élevées, s'étend fortement aux dépens de celui du phosphate monosodique.

Les diagrammes de solubilité du système quaternaire $K^+ - Na^+ - Cl^- - H_2PO_4^- - H_2O$ ont été étudiés à 0°, 25°, 50°, 75° et 100°. À 0°, le domaine de cristallisation de KH_2PO_4 est très étendu. Aux températures élevées, par contre, le domaine de cristallisation de $NaCl$ prédomine.

Les solutions en équilibre avec les phases solides $NaCl + KCl + KH_2PO_4$ sont à saturation congruente. Il en est de même pour les solutions simultanément saturées de $NaCl + KH_2PO_4 + NaH_2PO_4$. Les sels $NaCl + KH_2PO_4$ constituent la paire stable du système.

KLINGBIEL a proposé³ de préparer KH_2PO_4 à partir de $KCl + NaH_2PO_4$. La polytherme du système $K^+ - Na^+ - Cl^- - H_2PO_4^- - H_2O$ que nous avons construite à l'aide de nos déterminations de solubilité, fournit les valeurs numériques nécessaires à cette «conversion» des phosphates alcalins. Autoréférencé

¹ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Bd. Kalium, p. 1002.

² Z. anorg. allg. Chem. 109, 315 (1930).

³ Brevet suisse No. 54684.

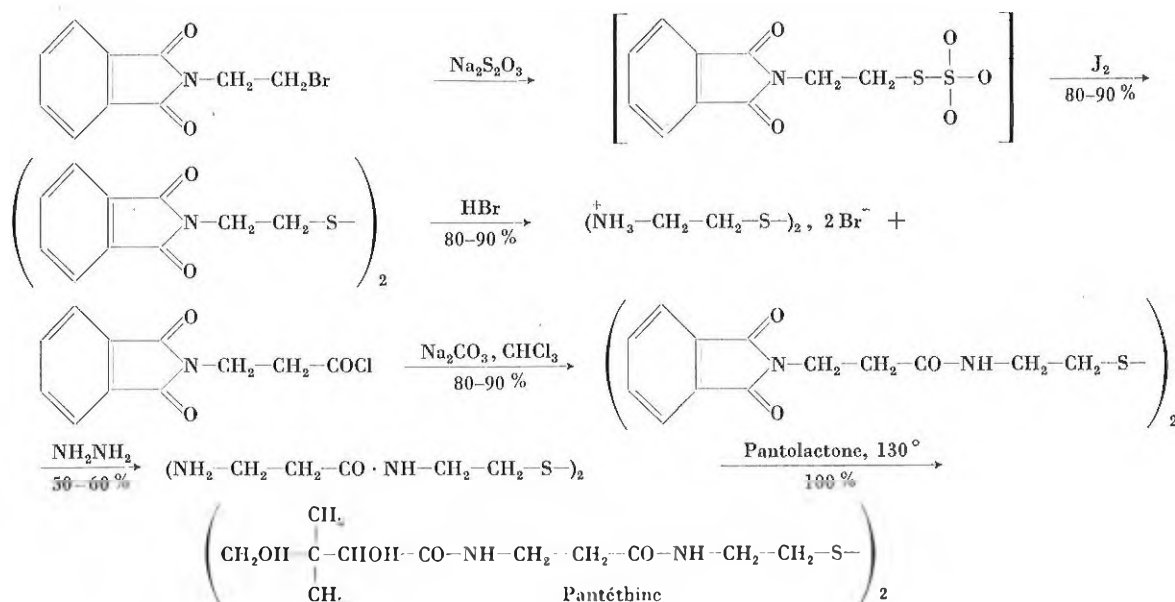
M. VISCONTINI, N. MERCKLING, K. ADANK et P. KARRER (Zürich), Une nouvelle synthèse de la pantéthine

Depuis qu'on connaît l'importance du Coenzyme A, plusieurs laboratoires se sont attelés au problème de sa synthèse en vue de confirmer la structure qui lui a été attribuée. Le noyau de ce coenzyme est constitué par la pantéthine ou la pantéthine qui sont les deux formes réduites et oxydées du «*Lactobacillus bulgaricus* factor». Après les synthèses de la pantéthine par J. BADDILEY et E. M. THAIN¹ et par R. SCHWYZER² et de la pantéthine par T. WIELAND et F. BOKELMANN³, nous présentons une nouvelle synthèse de la pantéthine qui a l'avantage de son extrême simplicité et de son excellent rendement. On peut la schématiser comme ceci:

¹ J. Chem. Soc. 1952, 800.

² Helv. Chim. Acta 35, 1903 (1952).

³ Naturwiss. 38, 384 (1951).



La pantéthine a été obtenue pure sous forme d'une poudre amorphe, très hygroscopique, facilement soluble dans l'eau et les alcools, insoluble dans l'acétone, l'éther et les autres solvants organiques.

Autoréférent

A. BRUYLANTS et R. FOGUENNE (Louvain), *Sur le mécanisme de la réaction des nitriles R-CH₂-CN avec les composés organo-magnésiens*

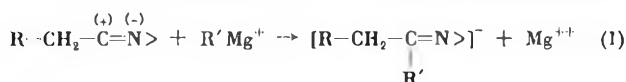
En soumettant les nitriles à l'action d'un organo-magnésien, on obtient des cétones (BLAISE et MOUREU, 1901).

Mais cette réaction n'est pas générale. S'il est exact qu'il se forme une cétone comme produit principal aux dépens d'un nitrile du type R-CN, il n'en est pas nécessairement ainsi lorsqu'on se sert d'un nitrile de formule R-CH₂-CN, possédant des atomes en α (P. BRUYLANTS, 1921).

D'une étude d'ensemble sur les nitriles aliphatiques se dégage, entr'autres, la conclusion suivante: la formation de cétones aux dépens des nitriles et des magnésiens n'est pas toujours la réaction prépondérante. Il se forme souvent des dimères et des trimères nitriliques dont la proportion diminue avec l'élévation du poids moléculaire du nitrile. La polymérisation est intimement liée à la décomposition du magnésien, qui se manifeste par la mise en liberté d'hydrocarbure.

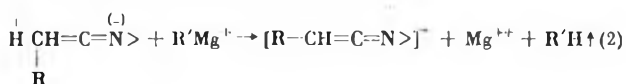
L'un de nous¹ a proposé récemment un mécanisme de ces réactions grâce auquel on est mesure de commenter rationnellement les résultats expérimentaux connus à ce jour.

L'étape déterminante de la vitesse dans la réaction de BLAISE-MOUREU — qui engendre la cétone — s'écrit de la façon suivante:



Le processus, on le voit, consiste dans l'addition du carbéniate R', qui contient le réactif de GRIGNARD, au carbénium $-\text{C}\equiv$ de la fonction nitrile légèrement polarisée ($\mu \approx 4,0 \text{ D}$).

Dans la réaction de BRUYLANTS qui aboutit au dimère, l'étape cinétique déterminante se formule ainsi:



Le phénomène revient à un transfert de proton, issu du groupe cyano-méthylène sur le carbéniate R' du réactif de GRIGNARD, c'est-à-dire à une réaction du type acide-base. Les deux réactions sont concurrentes et les rendements en cétones, fournis par la réaction (1), ainsi que les rendements en dimères, issus de la réaction (2), sont complémentaires. La valeur de leur rapport est égal à celle du rapport des vitesses k_1 et k_2 des

deux processus décrits. Il suit de là que le rendement en cétone est directement proportionnel au rapport k_1/k_2 .

Pour prévoir qualitativement le rendement en cétone, il suffit donc de connaître l'acidité relative des nitriles et la basicité relative des organo-magnésiens.

L'un de nous a déjà montré que l'ensemble des résultats expérimentaux découverts par P. BRUYLANTS et son école trouvaient une interprétation rationnelle dans une telle représentation des phénomènes.

Dans le présent travail, les auteurs ont étudié l'action du bromure d'éthyl-magnésium (A) sur le nitrile mésitylacétique (I) et sur ses dérivés mono- et dinitrés (II, III) ainsi que sur le nitrile nitro-phénylacétique (IV). Sur (I), ils ont aussi fait réagir le chlorure de tertio-butyl-magnésium (B).

La réaction de (A) sur (I) donne naissance à une cétone, l'éthylmésitylcétone (I'), non encore décrite, mais avec un rendement de 49 % seulement; tandis que l'action de (B) sur (I) n'engendre pas la cétone correspondante.

(II), (III) et (IV) réagissant avec (A) en provoquant la décomposition complète avec mise en liberté d'éthane, aucune trace de cétone ne peut être isolée.

Ces différents résultats peuvent être interprétés rationnellement, voire prévus, grâce au mécanisme de la réaction proposé antérieurement par l'un des auteurs (A. BRUYLANTS); mécanisme dans lequel le nitrile est considéré comme un acide et le magnésien comme une base².

Autoréférent

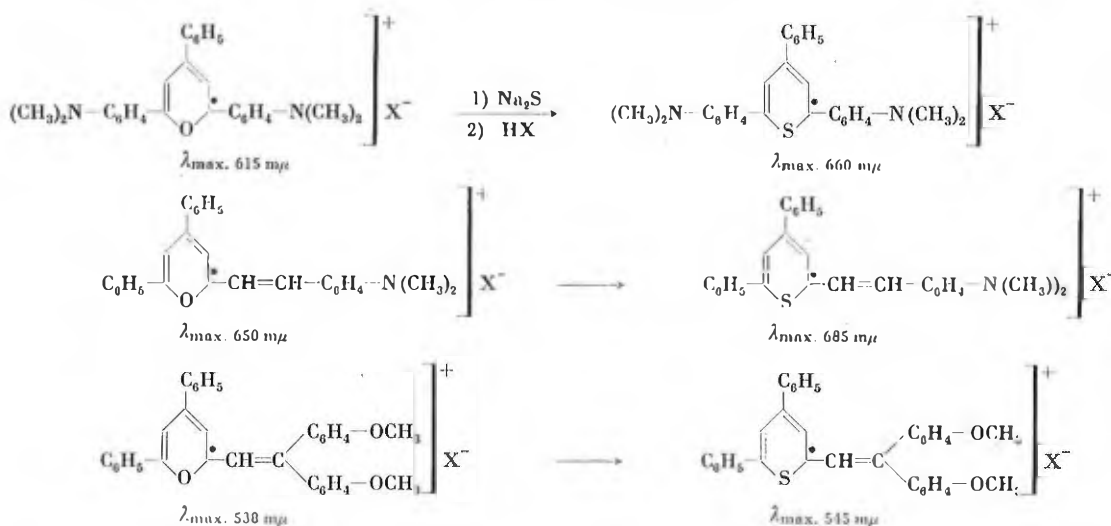
¹ A. BRUYLANTS, Ind. Chim. Belgique 17, 755-71 (1952).

² A paraître dans Bull. Soc. Chim. Belgique 62 (1953).

R. WIZINGER und P. ULRICH (Basel), *Über Thiopyryliumsalze*

Abgesehen von einigen Thioxanthylumsalzen waren Farbstoffe der Thiopyryliumreihe bis vor einigen Jahren kaum bekannt. Wie gemeinsam mit Frl. A. GRÜNE und A. LUTHIGEN gezeigt wurde, sind mehrere Reihen von Thiopyryliumsalzen zugänglich durch Kondensation von 2,6-Diphenylthiopyron, Thioflavon, Thiochromon und von Cyclothiocumarin mit Dimethylanilin, Diaryläthylenen und andern leicht kondensierenden Komponenten¹.

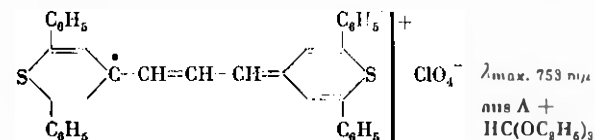
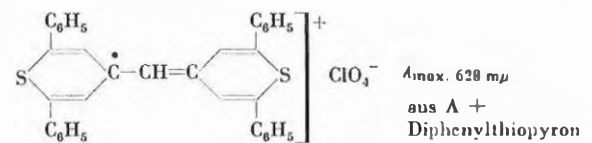
Nunmehr ist es gemeinsam mit P. ULRICH gelungen, eine sehr bequeme Methode zur Darstellung von Thiopyryliumsalzen zu finden, welche eine ziemlich große Anwendungsbreite besitzt. Sie besteht einfach in der kurzen Einwirkung von Alkalisulfid in einem geeigneten Lösungsmittel auf Pyryliumsalze und anschließendem Ansäuern. Die Methode führte zum Erfolg bei einer größeren Zahl von Triarylpyryliumsalzen, ferner aber auch bei Styrylpyryliumsalzen u. a. z. B.:



Da sich die Pyryliumsalze mit primären Aminen leicht in die analogen Pyridiniumsalze überführen lassen, ist die Möglich-

keit gegeben, den Einfluß des Ringschlusses mit -N-, -O- und -S- auf die Lichtabsorption zu vergleichen. Die Thiopyryliumsalze sind durchwegs tiefer farbig als die Pyryliumsalze.

Erstmalig gelang auch die Synthese von zwei symmetrischen Thiopyryloeyaninen ausgehend von 4-Methyl-2,6-diphenylthiopyryliumsalz (A).



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Autoreferat

¹ Siehe hierüber Schweiz. Chem.-Ztg. 1945, Nr. 9, S. 10, Chimia 6, 16/7 (1952).

A. BANDERET et A. LIENHART (Mulhouse), *Remarque sur la solvation des n-paraffines en solution benzénique*

Des mesures comparatives de tension de vapeur faites sur des solutions benzéniques de n-pentatriacontane et de certains de ses dérivés 18-substitués ont montré que la tension de vapeur du solvant de la solution d'alcane non substitué n'est égale à celle de la solution équimolaire du dérivé substitué que si ce substituant est le groupe phényle.

De même, les mesures de chaleur de dilution de ces mêmes solutions par le benzène solvant donnent une valeur minima pour le dérivé non substitué et la même valeur pour le dérivé 18 phényle, les valeurs correspondant aux autres dérivés étant nettement plus élevées.

On suggère que ces résultats pourraient s'interpréter en admettant une solvation de la chaîne alcanique par le benzène telle que les molécules de benzène voisines de l'alcane prennent par rapport à la chaîne carbonée sensiblement la position que prend le substituant phényle qui lui est chimiquement lié.

Autoréferé.

G. MOCQUOT, CH. ALAIS (Paris), HS. NITSCHMANN, P. ZÄHLER und W. KELLER (Bern), *Über die Abspaltung von Nicht-Protein-Stickstoff aus Casein durch Lab und ihre Beziehung zur Primärreaktion der Labgerinnung der Milch*

Die enzymatische Primärreaktion der Labgerinnung der Milch konnte bisher immer nur durch die Sekundärreaktion, die Koagulation des Calciumphosphocaseinates, erkannt werden und eine Methode, die Primärreaktion für sich allein messend zu verfolgen, stand nicht zur Verfügung. Es wurde nun gefunden, daß der in 12 % Trichloressigsäure (TCE) lösliche Stickstoff während der Labung der Milch zunimmt und daß diese Reaktion zeitlich quantitativ verfolgt werden kann, indem man nach dem Labzusatz in zeitlichen Abständen Proben mit TCE fällt und im Filtrat den N bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Reaktion am Anfang – im Gegensatz zur Sekundärreaktion – maximal ist und noch vor der Gerinnung ein Endwert für den löslichen N erreicht wird, der nachher nur noch sehr langsam weiter steigt. Die Zunahme beträgt zwischen 1,5 und 2,5 % des Casein-N. Kristallisiertes Lab wirkt gleich wie technisches. Die Reaktion erfordert kein Ca und verläuft in Na-caseinatlösungen ebenso wie in der Milch.

Der typische Kurvenverlauf wurde auch bei einem α -Casein gefunden. Die Menge des in TCE löslichen N variiert etwas mit der Konzentration der verwendeten Caseinlösung und stärker mit der TCE-Konzentration, erreicht aber stets vor der Gerinnung einen Endwert. Die Untersuchung des löslichen Materials, das nicht einheitlich zu sein scheint, ist begonnen. Es stellt sicher einen Teil der sogenannten Molkenalbumose dar.

Die hier erfaßte Reaktion ist nicht mit dem allgemeinen proteolytischen Abbau des Caseins durch das Lab zu verwechseln, der sehr viel langsamer verläuft, aber dann auch viel weiter führt.

Es spricht viel dafür, daß die erhaltenen Kurven den Verlauf der Primärreaktion wiedergeben. Jedenfalls kann versucht werden, mit ihrer Hilfe die Kinetik der enzymatischen Reaktion und den Einfluß verschiedener Faktoren auf dieselbe zu studieren.

Autoreferat

T. GÄUMANN und HS. H. GÜNTHER (Zürich), *Dielektrische Inkremente von Aminosäuren*

Anhand von Messungen in Lösungsmittelgemischen wird gezeigt, daß sich das dielektrische Inkrement von Aminosäuren entgegen früherer Auffassungen nur im Rahmen einer unspannenden Theorie von Gemischen polarer Substanzen mathematisch erfassen läßt. Es wird die Ansicht vertreten, daß dies im Rahmen einer «Löcher»-Theorie mit Kontinuumscharakter möglich sei. Um einen Überblick über mögliche und erlaubte Vereinfachungen zu erhalten, müssen die Messungen zuerst auf eine breitere Basis gestellt werden.

Autoreferat

A. RÉBUFFAT (Milan), *Coolins, zéolythes dérivées, réactions champignoniques. In extenso dans Chimia (p. 82 de cette numéro).*

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 5. März 1953

N. J. LEONARD (University of Illinois), *The Reduction of α -Aminoketones*

Es wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um die Hypothese zu prüfen, daß die Spaltung der C α -N-Bindung der erste Schritt der CLEMMENSEN-Reduktion von zyklischen α -Aminoketonen ist, der zur Ringöffnung und/oder zur Umlagerung führt. Denn die Überprüfung über den Einfluß der Ringgröße auf die Umlagerung der monozyklischen α -Aminoketone bestätigt diese Annahme. Andererseits ergab eine Überprüfung des Verlaufes der elektrolytischen Reduktion von α -Aminoketonen deutlich, daß die Natur der Endprodukte eine anfängliche C α -N-Spaltung der α -Aminoketone voraussetzte, gefolgt von einer weiteren Reduktion des erhaltenen Zwischenproduktes, welches von der verwendeten Kathode abhängig ist. Das Schicksal der Asymmetrie des α -C-Atoms eines α -Aminoketons, welches der CLEMMENSEN-Reduktion unterworfen wurde, wurde auch untersucht. Die Trennung von 1,2-Dimethyl-2-äthyl-3-piperidon wurde durchgeführt, und das optisch aktive Keton wurde der CLEMMENSEN-Reduktion unterworfen. Das Produkt, 1-Methyl-2-s-butylpyrrolidin, war optisch inaktiv. Der Verlust der optischen Aktivität und somit der Asymmetrie des α -C während der Reduktion und Umlagerung ist übereinstimmend mit der Annahme einer anfänglichen Spaltung der C α -N-Bindung.

Gleichzeitig wurde eine neue Methode entdeckt für die Synthese mittelgroßer Ringverbindungen, welche ein Stickstoffatom enthalten, nämlich die elektrolytische Reduktion von bicyklischen α -Aminoketonen an einer Bleikathode in 30 % Schwefelsäure bei 60°C. Gewisse 9-, 10-, 11- und 12-ringgliedrige Aminokohole wurden bei dieser Methode mit guter Ausbeute erhalten. Der Beweis der monozyklischen Natur dieser

Produkte wurde erbracht durch N-Methylierung der sekundären Aminogruppe, die während des Prozesses entstanden war, und durch Überführungen in bekannte Verbindungen.

Die Spaltung der C_α -N-Bindung wurde auch erreicht durch WOLFF-KISHNER-Reduktion von azyklischen und zyklischen α -Aminoketonen mit leicht aufspaltbarem Ring ($8 \rightarrow 7 \rightarrow 6$).

gliedriger Ring), um olefinische Produkte zu ergeben. NR_2 , NHR , OR , SR und ähnliche Gruppen werden, wenn sie mit dem α -C eines offenkettigen Ketons [z. B. des Pinacolin-Typus, $(CH_3)_2C-CO-CH_2X$] verbunden sind, bei der WOLFF-KISHNER-Reduktion abgespalten. Es bilden sich Olefine $[(CH_3)_2C-CH=CH_2]$.

E. HERZOG (nach dem englischen Autoreferat)

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Inorganic Chemistry and Advanced Textbook. Von TH. MOELLER. IX + 966 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1952. Gebunden S 10.-. – Der Autor dieses fortschrittlichen Lehrbuches der anorganischen Chemie versucht, wie er sich in der Einleitung äußert, in einem Band jene ausgewählten Teile der umfangreichen verfügbaren Kenntnisse zusammenzustellen, die für ein umfassendes Verständnis der anorganischen Chemie wesentlich sind. – In einem ersten allgemeinen Teil (372 Seiten) werden behandelt: Atomkerne und Kerneigenschaften, Elektronenhülle, periodisches System der Elemente, die mit der Elektronenhülle zusammenhängenden Eigenschaften, Wertigkeit und chemische Bindung, komplexe Ionen und Koordinationsverbindungen, Oxydationsreduktionspotentiale (mit umfangreichen Tabellen), Säuren und Basen und nichtwässrige Lösungsmittel. – Im zweiten Teil werden die einzelnen Elemente und ihre Verbindungen behandelt, und zwar zuerst die Nichtmetalle und die zu den gleichen Gruppen gehörenden Halbmetalle und Metalle (Edelgase, Wasserstoff, die Halogene, Sauerstoffgruppe bis Borgruppe, 445 Seiten) und schließlich die restlichen Metalle (92 Seiten). Die Besprechung der Nichtmetalle und der Nichtmetallverbindungen nimmt demnach einen sehr breiten Raum ein, dabei werden gegenwärtig vielbearbeitete Gebiete, wie z. B. die Borhydride und ihre Derivate, besonders eingehend berücksichtigt. Es werden also fast ausschließlich molekulare Verbindungen behandelt und «das allgemeine Fach der Kristallchemie als solches hat keinen wirklichen Platz in diesem Buch», äußert sich der Autor ganz beiläufig. Nun ist aber die anorganische Chemie, die «Chimie minérale», wie sie französisch immer noch heißt, zum größten Teil Kristallchemie. Ein Buch, das die festen anorganischen Verbindungen beiseite läßt, gibt ein sehr unvollkommenes und verzerrtes Bild der anorganischen Chemie. So werden z. B. die Oxyde der Metalle auf einer halben Seite abgetan und für das weitere wird auf das Buch von WELLS, *Inorganic Structural Chemistry*, verwiesen. Den Hydroxyden sind zwei Seiten gewidmet und für ein weiteres Studium das heute in vielen Punkten überholte Buch von WEISEN, *Inorganic Colloid Chemistry*, empfohlen. Metallsulfide scheinen für den Autor überhaupt nicht zu existieren. – Es finden sich in dem Buch viele Hinweise auf Originalarbeiten und zusammenfassende Werke. Dieser Literaturnachweis führt aber bei den Stoffgebieten, die dem Autor fern liegen, nicht unbedingt auf die maßgebenden Arbeiten. – Zusammenfassend kann gesagt werden, daß im ersten Teil des Buches in leichtverständlicher Weise die allgemeinen Grundlagen der anorganischen Chemie vermittelt werden (Atombau, Verbindungsbildung, Verbindungen in Lösung, Struktur molekularer Verbindungen, nicht aber von Kristallverbindungen). Im speziellen Teil sind nicht die Kenntnisse zusammengestellt, die für ein umfassendes Verständnis der anorganischen Chemie wesentlich sind, sondern nur die Kenntnisse, die sich auf molekulare Verbindungen beziehen, also auf den Teil der anorganischen Chemie, der sich in der Problemstellung und Methodik am engsten an die organische Chemie anlehnt.

W. FEITKNECHT

Größe, Maßzahl, Einheit. Von M. LANDOLT. 127 Seiten. Verlag Rascher, Zürich 1952. Geheftet Fr. 8.30. – In diesem ersten

Band werden die §§ 1 und 2 über die Methoden des Größenskalküls und die Sondereinheiten vornehmlich den Praktiker interessieren, der immer wieder genötigt ist, irgend welche Angaben von einem Maßsystem in ein anderes umzurechnen und deshalb meist die verschiedenen Maßsysteme als notwendiges Übel ansieht. Hier findet er Methode und Wege, wie die Umrechnung sicher und ohne viel Gedankenarbeit geschehen kann. – Der folgende § 3 über die Dimensionen – er ist in dieser zweiten Auflage neu hinzugekommen – und § 4 über die Begründung des Größenskalküls wenden sich an den Leser, der auch in die erkenntnistheoretischen Grundlagen dieser Fragen eindringen möchte. Da wird das Für und Wider der einzelnen vorgebrachten Ansichten gegeneinander abgewogen und die Begriffe Dimension und Charakter, unter Benutzung einiger fundamentaler Begriffe der höheren Algebra, einer Größe erläutert. Es gilt hier die Zweckmäßigkeit verschiedener, an sich möglicher Definitionen gegeneinander abzuwiegen. Die «Dimension» definiert der Verfasser als «gleichartige Vergleichsgröße», als verallgemeinerte Einheit dieser Größe. Die rund sechzig Literaturzitate, die zu einem großen Teil auch aus den letzten Jahren stammen, zeigen das rege Interesse, das diesem Gebiet auch heute entgegengebracht wird, und es ist deshalb zu begrüßen, wenn es hier eine Zusammenfassung und kritische Wertung erfahren hat.

P. GRASSMANN

Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten, Mediziner und Biologen. 10. Auflage. Von FISCHER/FREICHS/AWE. 3. Lieferung. 160 Seiten. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1952. Broschiert DM 16.40. – Die dritte Lieferung umfaßt Silicium, Germanium, die Metalle der Kohlenstoffgruppe, die Alkali-Erdalkali und Erdmetalle und die Schwermetalle Zink, Cadmium und einen Teil des Quecksilbers. Wie in den früheren Lieferungen hat der gesamte Stoff auch hier eine sehr glückliche Modernisierung erfahren und ist reichlich durchsetzt mit wertvollen und wissenschaftlichen Hinweisen technischer (z. B. Silikone, Sodafabrikation usw.), pharmazeutischer, medizinischer und physiologischer Art. Aber auch theoretische Betrachtungen, zum Teil in den Monographien der Elemente und ihrer Verbindungen eingestreut, wie z. B. der moderne Säure-Basen-Begriff nach BRÖNSTED, analytische Angaben u. a. m., oder spezielle Kapitel über die Metalle im allgemeinen, analytische Chemie, Spektralanalyse runden das gesamte Bild in sehr glücklicher Weise ab. Wohltuend ist auch die Tatsache, daß mit wenig Worten viel in leicht verständlicher und ansprechender Weise geboten wird, so daß auch diese Lieferung ein recht hohes Niveau besitzt.

H. MÜHLEMANN

24 grundlegende Vorträge über chemisches Apparatewesen und Verfahrenstechnik, die anlässlich des Ersten Europäischen Treffens für chemische Technik 1952 in Frankfurt gehalten wurden, sind in den soeben erschienenen Dechema-Monographien Band 21 (Nr. 245–268) zusammengefaßt. (Herausgeber: DECHEMA, Frankfurt am Main, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1952. 464 Seiten, 186 Abbildungen, zahlreiche Tafeln, Autorenregister und deutsch-englisch-französisches Stichwortregister. Unkostenbeitrag für Dechema-Mitglieder DM 30.-, Nichtmitglie-

der DM 37.50 zuzüglich Porto und Verpackung). – Die aufschlußreichen, zum Teil in wesentlich erweiterter Form wiedergegebenen Vorträge von 24 maßgebenden Wissenschaftlern und Technikern aus neun europäischen Ländern und den USA vermitteln ein eindrucksvolles Bild über neue Fortschritte und Forschungsergebnisse. Drei Vorträge behandeln die europäische Zusammenarbeit der Chemiker und Ingenieure, fünf Vorträge Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik, vier Vorträge das automatische Messen und Regeln im Betrieb, sieben Vorträge die kontinuierliche Durchführung chemischer Reaktionen, ein Vortrag die Verwirklichung extremer Bedingungen und vier Vorträge Werkstoffe für den chemischen Apparatebau. Dechema-Mitglieder erhalten das wertvolle Buch, welches auf Grund zahlreicher Vorbestellungen fast schon vergriffen ist, unmittelbar durch die DECHEMA, Nichtmitglieder durch den Verlag Chemie, Weinheim.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Der Aufbau der Kunststoffe und deren wichtigste Anwendungsformen. Fünffarbige Übersichtstafel. Zweite, verbesserte Auflage. Von H. ORTH. Carl-Hanser-Verlag, München 1952. Unaufgezogen DM 8.–, mit Kunststoff-Folie überzogen DM 12.80.

Crime Investigation. Physical Evidence and the Police Laboratory. Von P. L. KIRK. XXII + 784 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 10.–.

Kalorisch-chemische Rechenaufgaben. Von M. v. STACKELBERG. 71 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1952. Broschiert DM 5.80.

Chemical Analysis of Industrial Solvents. Von M. B. JACOBS und L. SCHEFLAN. XXII + 501 Seiten. Interscience Publishers, New York 1953. Gebunden \$ 10.–.

Extraits Referate Relazioni

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

Metallurgie / Métallurgie

669.0... *Der Einfluß stofflich-chemischer Faktoren auf die Korrosion der Metalle.* W. FEITKNECHT, Schweiz. Arch. 18, 368–79 (1952). – Es ist heute allgemein anerkannt, daß sowohl die atmosphärische Korrosion (Chimia 6, 3–13, 1952) als auch die Korrosion der Metalle in wässriger Lösung durch elektrochemische Vorgänge bewirkt werden. Da der Austritt der Metallionen einerseits, der Elektronen andererseits an örtlich getrennten Stellen erfolgen kann, kommt es zur Bildung von Lokalelementen. Nach den äußeren Erscheinungen kann man zwei Formen des Angriffs unterscheiden, zwischen denen allerdings Übergänge auftreten können. Die eine Form ist die Flächenkorrosion, bei der das ganze Metallstück gleichmäßig angegriffen wird, indem «Mikrolokalemente» die Oberfläche statistisch verteilt bedecken und die anodischen bzw. kathodischen Stellen ständig ihren Ort wechseln. Die andere Form ist die lokalisierte Korrosion, die dann auftritt, wenn sich vereinzelte «Makroelemente» ausbilden, d. h. wenn größere Angriffszentren neben unangegriffenen Zonen auftreten. Verändern diese Angriffszentren ihre Lage nicht, so kommt es zu dem gefürchteten Lochfraß. Im allgemeinen ist die Erscheinung der Metallkorrosion das Ergebnis eines komplizierten Zusammenspiels elektrochemischer Faktoren (die durch die Eigenschaften des Metalls und der Elektrolytlösungen gegeben sind) mit den chemischen, thermodynamischen, kinetischen und morphologischen Eigenschaften der festen Korrosionsprodukte. Aus der Natur der festen Korrosionsprodukte lassen sich Rückschlüsse über die Vorgänge, die zur Zerstörung des Metalles führten, ziehen.

C. S.

669.71... *Perunal, eine hochfeste Aluminiumlegierung auf Al-Zn-Mg-Cu-Basis.* H. HUG, Aluminium Suisse 2, 203–9 (1952). – Für hochbeanspruchte Konstruktionsteile, insbesondere im Flugzeugbau, werden heute in zunehmendem Maße Al-Zn-Mg-Cu-Legierungen verwendet. Die Legierung Perunal der AlAG Chippis enthält 6 % Zn, 2 % Mg, 1,5 % Cu, 0,3 % Mn und 0,2 % Cr. Der Chromgehalt verbessert das Spannungskorrosionsverhalten, während die Al-Zn-Mg-Phase für die Aushärtung wichtig ist. Perunal-Stranggußblöcke werden zu Schmiedeteilen, Stangen, Profilen und Blechen weiterverarbeitet, wobei letztere gewöhnlich mit einer Al-Zn-Legierung plattiert werden. Die maximalen Festigkeiten werden durch Lösungsglühen bei 450 bis 470°C, Abschrecken und Warmhärten bei 130–135°C erhalten. Perunal härtet aber auch schon bei Raumtemperatur aus. Das

Weichglühen erfolgt in zwei Stufen (400–440 und 240–260°C), da schon durch Glühen über 300°C Vergütungseffekte auftreten. Die Verbindungsarbeiten an Perunal werden durch Gasschmelz- oder Schutzgaslichtbogenschweißen oder durch Nieten (Avionnieten) ausgeführt. Perunal läßt sich chemisch und anodisch oxydieren.

H. KELLER

669.71... *Glasemailen auf Aluminium.* E. HERRMANN, Technica (Bern) 1, Nr. 5, S. 1–3, und Nr. 6, S. 5–7 (1952). – In Großbritannien und in den USA wird heute intensiv an der Schaffung brauchbarer Glasemailen für Aluminium gearbeitet. Schwierigkeiten bereiten der hohe Wärmeausdehnungskoeffizient und der tiefe Schmelzpunkt der Al-Legierungen. Hauptbestandteile der erhältlichen Emailen sind deshalb Bleioxyd und Alkalioxyde, die den Schmelzpunkt der Emailen herabsetzen. Diese sind aber giftig und chemisch nicht sehr widerstandsfähig. Die Entwicklung geht deshalb in Richtung der Blei-freien Emailen (Aluglas). Unter den Werkstoffen werden Rein-Al, Al-Mn und Al-Mg-Si empfohlen, die eine fettfreie, nicht poröse und nicht zu stark oxydierte Oberfläche besitzen müssen. Für Pb-Emailen wird eine Chromat-Vorbehandlung vorgeschrieben. Zur Emailierung wird die gemahlene Fritte (eventuell in Wasser oder Terpentin) aufgetragen, getrocknet und dann während 5–10 Minuten bei 520–540°C gebrannt. Es können mehrere und auch gefärbte Schichten aufgebracht werden.

H. KELLER

669.71... *Brauereibehälter aus Leichtmetall.* Aluminium Suisse 3, 2–8 (1953). – Am Beispiel der Bierbrauerei wird die Entwicklung des Leichtmetallbehälterbaus dargestellt, die in der Schweiz einen hohen Stand erreicht hat. Der weltweite, geschweißte Biertank aus Al entstand 1908 in der Schweiz und ist heute noch in Betrieb. Der Nachteil der Weichheit des Rein-Al wurde durch die Einführung des Anticorodals behoben, doch blieb dessen Anwendung wegen der nötigen Vergütung auf kleinere Objekte beschränkt. Im Großbehälterbau erlangten dann die unvergütbaren Legierungen Aluman und Peralman rasch Bedeutung. Um die Korrosionsbeständigkeit noch zu erhöhen, werden die Behälter heute anodisiert oder mit Kunststoff (Heresite) ausgekleidet. Die Brauereien verwenden Gärbottiche, Lagertanks, Transporttanks (Swiss-Container-Car zu 5000 Liter) und Bierfässer aus Leichtmetall.

H. KELLER

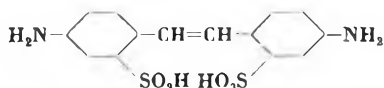
669.71... *Das Leichtmetall-Transportfaß.* F. KUTTEN, Aluminium Suisse 3, 10–7, 20–4 (1953). – Es werden Eigenschaften, Verwendungsmöglichkeiten und die Vorteile des Leichtmetalltransportfasses gegenüber dem Holz- und Eisenfaß be-

schrieben im Hinblick auf die Brauerei-Industrie. Das anodisch oxydierte Anticorodalfaß ist gegen Bier genügend korrosionsfest, dagegen empfiehlt sich noch eine Kunststoffauskleidung beim Gebrauch mit Obstsaften. Der Hauptvorteil des Anticorodalfassens ist sein bedeutend geringeres Gewicht bei gleicher Festigkeit wie ein Eisenfaß. Die schnellere Erwärmung oder Abkühlung des Bieres im Metallfaß hat auf dessen Qualität keinen Einfluß, von Bedeutung ist nur die Ausschanktemperatur. Die Wirtschaftlichkeit der Einführung der Leichtmetallfässer ist auch gewährleistet trotz der höheren Anschaffungskosten.

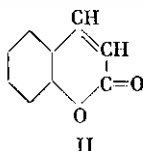
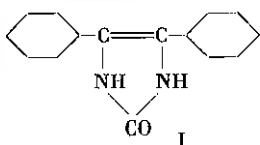
H. KELLER

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

667.11... *Optische Aufheller*. F. C. CASPAR, Textil-Rdsch. 8, 22-7 (1953). – Die Zahl der zum Teil schon lange bekannten fluoreszierenden Verbindungen ist außerordentlich groß, doch haben nur wenige das Grundgerüst zur Entwicklung technisch interessanter Aufhellungsmittel geliefert. Besonders die Diamido-stilben-disulfonsäure



und andere Stilbenderivate haben das Skelett für zahlreiche, wertvolle Aufhellungsmittel geliefert. Andere Möglichkeiten zum Aufbau solcher optischer Bleichmittel boten die Bisbenzimidazole (I) und Aminoderivate des Cumarins (II).



Daneben existieren noch verschiedene andere, namentlich heterozyklische Ausgangsstoffe. Die letzte Errungenschaft sind Weißtöner, welche Waschpulvern zugesetzt werden und sowohl das Waschmittel als auch das damit behandelte Waschgut optisch aufhellen.

C. S.

667.2... *Herstellung von Zweifarben-Effekten auf Acetatkunstseiden-Mischgeweben mit Indigosolen*. C. TH. SPEISER, Textil-Rdsch. 8, 9-12 (1953). – Acetatkunstseide ergibt besonders mit Viscosekunstseide oder Baumwolle gemischt ansprechende Zweifarben-Effekte. In der Praxis stellt man diese meist so her, daß man Direktfarbstoffe für das Färben der Baumwolle oder Viscosekunstseide und Acetatkunstseidenfarbstoffe für die Acetatkunstseidenfaser verwendet. Auch hier kann die Färbung in einem Bad vorgenommen werden, wobei jede Faser den für sie bestimmten Farbstoff aufnimmt. Auch einige Indigosole eignen sich speziell zum Färben der Acetatkunstseide und lassen die Viscose recht gut reservieren, während andere Indigosolfarbstoffe umgekehrt sich besonders für das Überfärben der Viscose unter Reservierung der Acetatkunstseide eignen.

C. S.

667.3... *MeyPro-Gum, ein kaltwasserlösliches und alkalibeständiges Derivat des Johannisbrotkernmehls*. H. NEUKOM und G. JUNGHAUS, Textil-Rdsch. 8, 30-3 (1953). – Zum Verdicken der Farbstoffe im Zeugdruck werden heute in großem Ausmaße wasserlösliche Derivate von Polysacchariden verwendet. Für die Herstellung solcher Verdickungsmittel kommt neben Cellulose und Stärke auch Hemicellulose in Betracht, wie man sie namentlich im Johannisbrotkernmehl findet. Diese Hemicellulose, das Carubin, bestehend aus Mannose und Galactose, liefert Carubin-Äther, die kaltquellend sind und deren Pasten durch Alkali nicht mehr koaguliert werden. Sie gelangen unter

dem Namen «MeyPro-Gum» in den Handel und zeigen teilweise ähnliche Eigenschaften wie Carboxymethylcellulose. Dieses Druckverdickungsmittel erleichtert die Arbeit, spart Kosten an Dampf und Arbeitslöhnen, ist rasch gebrauchsfähig und sicher in der Anwendung. Zweifellos dürfte es sich auch für andere Zwecke, z. B. in der Papierindustrie, auswerten lassen.

C. S.

668.8... *Über neuartige schwachsaure ziehende Metallkomplexfarbstoffe: Irgalan- und Cibalanfarbstoffe*. H. R. HIRSBRUNNEN, Textil-Rdsch. 8, 12-21 (1953). – Metallkomplexfarbstoffe sind schon verschiedentlich dargestellt, patentiert und zum Färben von verschiedensten Substraten vorgeschlagen worden. Die neueste Entwicklung führte schließlich zu den Irgalan- und Cibalanfarbstoffen, die sich besonders für das Färben von Wolle in schwachsauren bis neutralen Bädern unter größter Schonung der Faser eignen. Sie stellen im Prinzip sulfonsäure- und carboxylfreie Metallkomplexe dar, welche auf zwei Farbstoffmoleküle ein Metallatom enthalten. Die mit diesen Farbstoffen nicht nur auf Wolle, sondern auch auf Naturseide, Nylon und Perlon erreichbaren Echtheiten sind sehr hochwertig und nur mit solchen von Chromfärbungen zu vergleichen. Es ist damit erstmals gelungen, mittels einfacher, schwachsaurer bis neutraler Färbung ein Echtheitsniveau zu erreichen, das unter den Walfarbstoffen von nur ganz vereinzelten Spitzenprodukten behauptet wird.

C. S.

677.47... *Symposium über synthetische Fasern*. Ind. Eng. Chem. 44, 2101-86 (1952). – Die neuen synthetischen Fasern zeichnen sich gegenüber den Natur- und älteren Kunstfasern durch die Vielseitigkeit ihrer Anwendungsmöglichkeiten aus. Die bisher auf den Markt gelangten Chemiefasern nähern sich rasch dem Endziel ihrer Entwicklung, welches darin besteht, der Industrie genau definierte Produkte mit einem Maximum von guten Eigenschaften für die Verarbeitung mit oder ohne natürlichen Fasern, für die Erzeugung angenehmerer und leichter zu tragender Kleidung, aber auch von wenig Unterhalt benötigenden Haushaltsgegenständen und von besseren Industrieprodukten zu liefern. In der chemischen Industrie bestehen bereits Möglichkeiten für ihre Verwendung als Kunststoffe, Anstrichmittel und andere dem Textilgebiet fern liegende Produkte.

C. S.

677.47... *Neuere synthetische Fasern*. C. W. BENDIGO, Textil-Rdsch. 7, 485-6 (1952). – Die Produktion der vollsynthetischen Faserstoffe nimmt ständig zu und wird in kurzer Zeit die der Kunstseide vom Jahre 1939 erreicht haben. Von Nylon bewirken schon kleine Anteile in Mischung mit anderen Fasern eine wesentliche Erhöhung der Festigkeit und Dauerhaftigkeit. Die Acrylfasern, zu denen Orlon, Acrylan und Dynel gehören, zeichnen sich vor allem durch ihre Wetter- und Formbeständigkeit aus. Dynel ist als einzige Faser dieser Art unbrennbar, besitzt aber einen verhältnismäßig niedrigen Erweichungspunkt. Gegenüber Wolle haben Acrylfasern den Vorteil größerer Festigkeit und Dauerhaftigkeit, besserer Waschbarkeit und Formbeständigkeit, sowie absoluter Mottenechtheit. Diesen Vorzügen steht vorläufig noch der hohe Preis gegenüber. Von den Polyesterfasern wird in den USA in nächster Zukunft nur Dacron (Terylen) industriell hergestellt werden. Diese Faserart besitzt außerordentliche Knitterfestigkeit in trockenem und nassem Zustand, ferner einen guten Widerstand gegen Verstreckung und gute Reißfestigkeit. Saran, ein Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid eignet sich nur dort, wo es nicht mit Wärme in Berührung kommt. Seine Beständigkeit gegen Wettereinflüsse ist gut. Von den Eiweißkunstfasern hat vor allem das aus Maiszein hergestellte Vicara einige Bedeutung erlangt. Diese Faser soll billig im Preis sein, sich gut färben lassen und sich vorzüglich zum Mischen mit Wolle eignen. Glasfasern werden in steigendem Maße für Schnüre, Bindfäden, Plastic- und Papierverstärkungen verwendet.

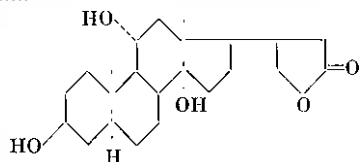
C. S.

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

615.1... *Die Entwicklung der Arzneimittelforschung im Lichte der Chemie und Biochemie.* M. GUGGENHEIM, Schweiz. med. Wschr. 82, 1229–33 (1952). – Die Pharmakologie ermittelt die Wirkungen und physiologischen Erfolgsorte natürlich vorkommender und synthetischer Arzneimittel. Sie schafft auf Grund chemischer Betrachtungen synthetische Pharmacotherapeutica mit mehr oder weniger spezifischen Angriffspunkten, die sich schließlich als enzymatische Vorgänge an den Rezeptoren der Erfolgsorte herausstellen. Die Physiologie fand zusammen mit der Chemie in den exogenen Vitaminen (KARNER, *Chimia* 1, 3, 1947) und in den endogenen Hormonen die biologischen Wirkstoffe, welche an spezifischen Enzymsystemen angreifend das biologische Geschehen regulieren und krankhafte und unerwünschte Zustände heilend beeinflussen. Die Chemotherapie erstrebt eine Vernichtung pathogener Mikroorganismen mit möglicher Schonung des Wirtsorganismus und findet das Gesuchte in Wirkstoffen verschiedenster Herkunft, welche in den Parasiten und pathogenen Keimen lebenswichtige Enzymsysteme schädigen. Jede Arzneimittelwirkung beruht also auf der katalytischen Beeinflussung enzymatischer Vorgänge, die sich entweder an den Geweben oder in Gewebssäften des erkrankten Organismus oder an den Enzymen eines Krankheitserregers auswirkt. Daher wird die enzymologische Erforschung der physiologischen und pathologischen Lebensvorgänge in den höheren und niedrigen Lebewesen von bestimmendem Einfluß auf die weitere Entwicklung der Pharmakotherapie sein, obgleich diese in den verschiedenen Richtungen vorläufig immer noch anhand ständig wechselnder Arbeitshypothesen empirisch verfolgt werden muß. C. S.

615.2... *Therapeutische Erfahrungen mit Sulfarthrol Berna* PII. RÖCHES, Schweiz. med. Wschr. 82, 1190–1 (1952). – Durch rasche Resorption und gute Verträglichkeit bei oraler und parenteraler Anwendung soll sich das «Sulfarthrol Berna» auszeichnen. Es werden Ampullen für intravenöse Injektion mit 14 mg Gesamtschwefel, wovon 7 mg Polysulfid, in 50 % Glucoselösung, Ampullen für intramuskuläre Injektion mit 25 mg elementarem Schwefel in öliger Lösung in *Oleum Juniperi* und Tabletten für orale Verabreichung hergestellt, deren Hauptbestandteil reiner kolloidaler Schwefel ist. C. S.

615.36... *Teilsynthese von Cortison und verwandten Stoffen aus Sarmentogenin.* A. LARDON und T. REICHSTEIN, Pharm. Acta Helv. 27, 287 (1952). – Es ist nun gelungen, Cortison aus Sarmentogenin



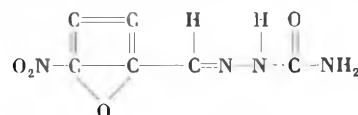
teilsynthetisch herzustellen, das bei der Hydrolyse des in *Strophantus sarmentosus* L. vorhandenen Glycosides Sarmentocymarin entsteht. Von allen Ausgangsmaterialien erwies sich Sarmentogenin bei weitem als das bequemste, da es in verhältnismäßig wenigen Stufen in Cortison übergeführt werden kann; sein Hauptnachteil ist bis heute noch die relativ schwere Zugänglichkeit. C. S.

615.36... *Recherches cliniques sur l'action d'un extrait total de foie.* B. JASINSKI, Schweiz. med. Wschr. 83, 112–4 (1953). – Ces derniers temps, plusieurs auteurs français et américains ont proposé l'emploi d'extraits hépatiques non purifiés, associés à un régime riche en protéines, pour le traitement des affections hépatiques chroniques de type parenchymateux. Avec un nouvel extrait hépatique total et désalbuminé, le «Ripason» (Ro-

bopharm), l'auteur a observé une amélioration clinique chez un grand nombre d'hépatiques. C. S.

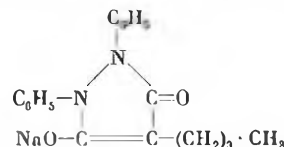
615.77... *Über gelbe Farbstoffe im Mutterkorn.* A. STOLL u. a., Helv. Chim. Acta 35, 2022–34 (1952). – Stark bakterio- statisch wirkende Stoffe sind im Mutterkornpilz enthalten. Es handelt sich um saure Farbstoffe von noch nicht aufgeklärter Konstitution, die im Plattentest eine antibakterielle Wirkung gegen Staphylokokken zeigen. C. S.

615.77... *Furacin zur Infektionsprophylaxe der Unfallwunde und zur örtlichen Bekämpfung von Infektionen.* E. BAUMANN, Schweiz. med. Wschr. 82, 1141–3 (1952). – Ausgehend davon, daß die NO₂-Gruppe in 5-Stellung des Furanringes als bedeutungsvoll für die bakterizide und bakterio- statische Wirkung angesehen wird und daß schon früher die Semicarbazongruppe mit einem Thiazol zu einem sulfonamidfreien Chemotherapeutikum mit besonderer Wirkung auf Tuberkulose gekoppelt wurde, wird nun das Furacin, ein 5-Nitrofuraldehyd-Semicarbazon von der Formel



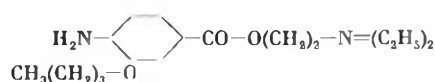
wegen seiner ausgezeichneten bakteriziden und bakterio- statischen Eigenschaften für alle Wundinfektionserreger für die Infektionsprophylaxe der Unfallwunden und zur örtlichen Bekämpfung von Infektionen empfohlen. C. S.

615.78... *Rheumatherapie mit Butazolidin.* H. K. VON RECHENBERG, Schweiz. med. Wschr. 83, 159–64 (1953). – Von den neuen Pyrazolderivaten stellt das Butazolidin (engl. Phenyl- butazone), das 3,5-Dioxo-1,2-diphenyl-4-n-butyl-pyrazolidin-Natrium



ein ausgezeichnetes Antirheumaticum dar. Die besten Behand- lungserfolge wurden bei der akuten Polyarthritiden erzielt. Buta- zolidin weist nur selten die bei den übrigen Pyrazolkörpern bekannten Nebenwirkungen auf. Es zeichnet sich durch gute Wasserlöslichkeit aus. C. S.

615.78... *Über die Verwendung eines neuen Oberflächen- anaesthetics in der Augenheilkunde.* R. WITMEN, Schweiz. med. Wschr. 83, 132–3 (1953). – Das Oberflächenanaesthetikum «Novesin-Wander», der Diäthylaminoäthylester der p-Amino-m-butoxybenzoesäure

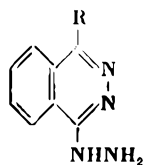


hat sich sowohl für diagnostische als auch vor allem für therapeu- tische Zwecke bei Fremdkörpern, Injektionen, Punktionen und kleineren operativen Eingriffen in der Augenheilkunde sehr gut bewährt. Es zeichnet sich durch rasch eintretende und lang anhaltende Wirkung, sehr gute subjektive Verträglich- keit und vollkommene Unschädlichkeit aus. C. S.

615.78... *Erfahrungen mit einem neuen Schleimhautanaesthe- ticum in der Oto-Rhino-Laryngologie.* F. RUPP, Schweiz. med. Wschr. 83, 133–4 (1953). – Auch in der Klinik für Ohren-, Nasen- und Halsleiden hat sich das in vorstehendem Referat erwähnte «Novesin-Wander» als Schleimhautanaesthetikum bei diagnostischen und therapeutischen Eingriffen gut be- währt. Seiner schwächeren Tiefenwirkung und fehlenden Va- sokonstriktion wegen ersetzt es aber Cocain in seinen beson- deren Indikationsgebieten nicht. C. S.

615.78... Kurze Mitteilung über Erfahrungen mit einem neuen Oberflächenanästhetikum bei der Cystoskopie. W. SINREICH, Schweiz. med. Wschr. 83, 135 (1953). – «Novesin-Wander» hat sich auch bei der Vornahme von Cystoskopien bei der Urogenitaltuberkulose als Schleimhautanästhetikum bewährt. C. S.

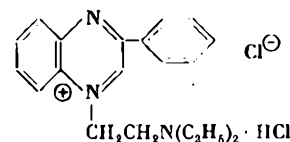
615.78... Hydrazinderivate der Phthalazin- und Pyridazinreihe. J. DRUEY und B. H. RINGIER, Helv. Chim. Acta 34, 195–210 (1951). – Blutdrucksenkende Eigenschaften wurden bei 1-Hydrazino-phthalazinen der Formel



gefunden (Experientia 6, 11, 1950). Von diesen gelangt das unsubstituierte 1-Hydrazino-phthalazin ($R = H$) in den USA unter dem Namen «Apresolin» zur Behandlung des hohen Blutdruckes in den Handel. C. S.

615.78... Heilmittelchemische Studien in der heterozyklischen Reihe. J. DRUEY und A. HÜNI, Helv. Chim. Acta 35, 2301–14 (1952). – Während es bisher nicht gelungen ist, Stoffe künstlich

zu gewinnen, welche klinisch die Wirkung der Herzglukoside aufweisen, konnte bei der Chinoxilinderbindung von der Formel



im Tierversuch eine ausgesprochen tonisierende, zum Teil digitalisähnliche Wirkung festgestellt werden. C. S.

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

679.54... Das Färben von Kunsthorn in der Masse. H. NOLD, Ciba-Rdsch. Nr. 106, 3901 (1952). – Da bei der Herstellung von Kunsthorn durch Härten von Casein mit Formaldehyd Wasser als Quellmittel für das Casein verwendet wird, kann das Färben in der Masse nicht nur mit organischen Pigmenten, sondern auch mit wasserlöslichen Farbstoffen erfolgen. Da chemisch eine gewisse Verwandtschaft zwischen Casein und Wolle besteht, sind auch färberische Anhaltspunkte gegeben. So eignen sich denn auch chromierte Azofarbstoffe, wie Neolanfarbstoffe, sehr gut zum Färben dieses Materials. C. S.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

American Viscose Corporation, Philadelphia (USA):

283057 (P 44). Préparation continue d'une composition de moulage granulée. On chauffe une poudre à base de résine aminoplaste sous une pression si basse que la poudre ne s'agglomère pas, on passe la poudre plastique entre des cylindres à une température inférieure à celle du premier chauffage pour former une feuille légèrement agglomérée, que l'on granule.

285145 (P 44). Préparation d'une composition de moulage granulée. On imprègne une matière cellulosique avec une résine aminoplaste liquide, on déchiquette la masse imprégnée, on forme *in situ* un catalyseur acide latent, on sèche la matière, la pulvérise, l'agglomère puis la granule.

American Cyanamid Company, New-York (USA):

283058 (P 47). Composition plastique pour moulage ou laminage. Elle contient un aminoplaste thermodurcissable et une substance

renfermant le groupement $RCONHC-NH-$ où R est un radical alcoyle ayant de 7 à 17 atomes de carbone. Ladite substance empêche le collage au moule sans amoindrir la clarté de l'objet moulé.

284087 (P 44, 45). Résine alkyde non-saturée cristalline. Par réaction de l'éthylène glycol avec l'acide fumarique. Même utilisation que les résines alkydes connues et pour copolymérisation avec des dérivés éthyléniques.

284088 (P 47). Préparation d'alcoylol-mélamines alcoylées, par réaction entre de la mélamine et un aldéhyde et alcoylation avec un alcool acidifié. La condensation se fait d'une manière ininterrompue, le produit de condensation est introduit de manière ininterrompue dans la zone d'alcoylation d'où le produit alcoylé est éloigné de manière ininterrompue.

284802 (P 47). Composition stable et à durcissement rapide à chaud. Elle contient une résine durcissable à chaud en présence d'un catalyseur acide et un ester neutre de formule $X(CH_2-CH_2-Y)_n$, où X est un radical acide, Y est un groupe polaire et n est égal à 1, 2 ou 3; Y est tel que ledit ester se décompose à chaud avec libération d'acide.

The National Cash Register Company, Dayton (USA):

283059 (P 48). Préparation d'une composition pour la fabrication d'articles micro-poreux (clichés) et contenant un polymère vulcanisable et une charge pulvérulente éliminable par dissolution après vulcanisation. La charge est broyée avec le polymère en présence d'un solvant de ce polymère en quantité insuffisante pour le liquéfier.

Wilhelm-Adolphe Friz, Richelieu/Versois (Suisse):

283060 (49). Fabrication de produits moulés, souples et flexibles. On moule un mélange contenant du liège et un liant formé d'une résine synthétique et d'un plastifiant, sans addition de caoutchouc.

August Carl Hussnigg, Lucerne (Suisse):

283061 (50). Préparation continue de nitrocellulose. La matière cellulosique est introduite de façon continue dans un mélangeur où elle est additionnée d'acide nitrique, le mélange est envoyé dans un tube de nitration d'où la nitrocellulose est extraite de façon continue, désacidifiée, lavée, cuite sous pression, lavée, filtrée, désaggrégée.

Marc Alfred Chavannes, New-York (USA):

283432 (P 46). Fabrication d'un film flexible présentant une face ondulée (effet décoratif). On applique une couche d'une substance filmogène dans un véhicule liquide sur un support absorbant ledit véhicule, dont le pouvoir d'absorption diffère d'une région à l'autre, et on applique sur la face de ladite couche un agent de gonflement.

Rubber-Stichting, Delft (Pays-Bas):

283433 (P 48, 49). Articles en caoutchouc contenant des matières fibreuses végétales. On mélange deux compositions contenant des agents de vulcanisation, un ultra-catalyseur et une amine, et on vulcanise à 50°C au maximum.

Petrocarbon Limited, Londres (Grande-Bretagne):

283434 (P 49). Polymérisation en perles de combinaisons renfermant un groupe $CH_2=C=$. On polymérise ces combinaisons en dispersion aqueuse, en présence d'une suspension de fines particules d'un phosphate de calcium déterminé.

284422 (P 49). Nouveau polymère. Des vapeurs de 2,5-diméthylpyrazine sont chauffées entre 700 et 1000°C et on refroidit les produits de décomposition pour précipiter un polymère solide.

Rudolf Decker et Dr. Hellmuth Holts, Munich (Allemagne):

283435 (P 49). Résine organosiloxanique, utilisable notamment pour l'obtention de laques. On traite un mélange de diméthylchlorosilane et de méthyltrichlorosilane par de l'alcool éthylique, on hydrolyse partiellement puis complètement avec de l'eau.

Rudolf Květoň, Střelské Hoštice (Tchécoslovaquie):

283436 (50). Préparation d'une matière à mouler à base de kératine et présentant une teneur élevée de liaisons transversales (ponts). Une matière kératinieuse est traitée avec de la formaldéhyde, puis faite réagir avec de l'urée, séchée et moulée.

283775 (50). Préparation d'une matière à mouler à base de kératine et d'aminoplaste. De la mélamine est traitée avec une solution

alcaline de formaldéhyde et en présence d'un matériel fibreux contenant de la kératine.

284421 (52). Préparation d'une matière à mouler à base d'aminoplaste. On mélange une résine aminoplaste avec une matière de charge inerte et avec un agent tampon de haut poids moléculaire présentant des propriétés déterminées.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»), Ludwigshafen am Rhein (Allemagne):

283437 (P 49). Coloration de masses plastiques destinées à la formation de fibres, par incorporation à ces masses de pigments consistant en esters insolubles dans l'eau de leuco-colorants à la cuve de la série de l'anthraquinone avec des acides carboxyliques de bas poids moléculaire.

Owens-Corning Fiberglass Corporation, Toledo (USA):

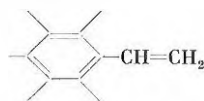
283771 (P 43). Feuille en matière plastique renforcée par des fibres de verre. Ces fibres sont disposées parallèlement dans une seule direction et en contact latéral, la matière plastique étant répartie uniformément dans toute la feuille et remplissant les interstices entre les fibres.

283772 (P 44). Fabrication de produits en matière plastique renforcés par des fibres de verre. On chauffe des fibres de verre revêtues d'une substance polyhydroxylée du type hydrate de carbone de façon à convertir cette substance en une matière qui ne puisse être éliminée des fibres par de l'eau bouillante, puis on associe la matière plastique aux fibres ainsi revêtues.

Lewis Berger & Sons Limited, Londres (Grande-Bretagne):

283773 (P 46, 47). Fabrication d'un interpolymère. On interpolymérise du styrène avec de l'huile de lin conjuguée. Vernis.

285780 (P 48). Fabrication d'interpolymères, par chauffage de composés contenant le groupement



avec des composés renfermant des radicaux d'acides gras non-saturés. Le chauffage s'effectue en présence d'un poids de soufre compris entre 0,5 et 5 % du poids des radicaux d'acides gras. Vernis.

British Industrial Plastics Limited, Londres (Grande-Bretagne):

283774 (P 48, 49). Composition de moulage, donnant des moulages transparents. Elle contient un aminoplaste (au moins 50 % en poids), de la cellulose régénérée finement divisée, un accélérateur acide et, en dissolution dans la résine, un lubrifiant constitué par une huile de ricin sulfonée.

Lonza Elektricitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Bâle (Suisse):

284089 (49). Obtention de corps cellulaires durs. On ajoute un solvant fluide à une matière thermoplastique (résine) dure, on dissout un gaz sous pression dans la masse chauffée, refroidit, laisse se dilater la masse et élimine le solvant fluide sans détruire la structure cellulaire.

284091 (50). Obtention d'articles contenant des fibres de verre et un liant. Le liant est un acétal polyvinyle formé directement sur et entre les fibres de verre.

286117 (49). Préparation d'un mélange du genre laque. On fait réagir une substance organique possédant deux hydrogène remplaçables par un métal avec un polyisocyanate en excès, arrête la réaction avant formation de produits insolubles et mélange le produit résineux formé avec un solvant.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle (Suisse):

284090 (49). Mélange transformable à chaud en produit élastique. Il contient une combinaison à plus de deux groupes époxydes et, pour engendrer un réseau, un composé à plusieurs groupes époxydes réactifs séparés par une chaîne d'au moins 14 membres.

United States Rubber Company, New-York (USA):

284419 (P 47). Nouvelle résine synthétique; par interpolymérisation de fumarate di (β -allyloxyéthylène). Se transforme en un polymère insoluble et infusible.

Abraham Brachman, New-York (USA):

284420 (49). Polymérisation de combinaisons non saturées. On opère en présence d'un catalyseur agissant lentement en libérant des radicaux, et en présence d'un catalyseur agissant vivement en libérant des radicaux plus rapidement que le premier.

Aktiebolaget Bofors, Bofors (Suède):

284423 (P 49). Préparation d'une émulsion polyvinyle stable donnant des films transparents, brillants et résistants à l'eau. On incorpore à un monomère vinylique une substance empêchant la polymérisation en phase non aqueuse et une substance freinant un peu la polymérisation en phase aqueuse, on émulsionne en milieu aqueux et on polymérise en présence d'un système accélérateur rédox et d'un dérivé d'acide gras.

E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (USA):

284803 (P 48). Préparation de copolymères par copolymérisation d'une émulsion aqueuse d'acrylonitrile et d'une vinylpyridine. L'émulsion, présentant un pH de 7 à 10,5 et contenant un persulfate soluble dans l'eau, est chauffée entre 30 et 100°C.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye (Pays-Bas):

284804 (P 49). Masse durcissable en donnant des produits résineux par copolymérisation. Elle contient du phthalate diallylique et un ester diallylique d'un dimère d'acide gras non saturé.

286509 (P 48). Procédé de polymérisation. Un mélange d'un monomère oléfinique et d'un haut polymère de ce même monomère est soumis à un traitement déplaçant la masse tel que le haut polymère soit dégradé.

L'Équipement Ménager et Industriel «E. M. I.», Paris (France):

285146 (P 47). Production de corps polycellulaires légers et rigides. On incorpore à un matériau thermoplastique un agent engendrant un gaz sous l'action de la chaleur et un isocyanate organique engendrant du CO₂ et un solide sous l'action de l'eau, on façonne et chauffe la masse puis la soumet à l'action de vapeur.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris (France):

285147 (P 48). Préparation d'une composition à base de résines organosiliciques. On ajoute à une résine méthylpolysiloxanique à rapport CH₃/Si au plus égal à 1,4 assez de méthylpolysiloxanes distillant de 120 à 250°C sous 8 mm pour qu'ils forment au moins 30 % du mélange.

Dr. Michael Hoch, Columbus (USA), et Jean Burkhardt, Zürich (Suisse):

285149 (52). Préparation d'accélérateurs de vulcanisation, par oxydation de composés avec le groupe C-S-H en composés avec le groupe C-S-S-C . L'oxydation est conduite en présence d'un système rédox continuellement régénéré.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Allemagne):

285150 (49). Mélange utilisable comme adhésif et pour la formation d'objets. Il est formé essentiellement d'un polyester linéaire renfermant des groupes isocyanates aliphatiques ou cycloaliphatiques et aptes à réagir avec l'eau en provoquant un grossissement de la molécule, et d'une amine tertiaire.

Wingfoot Corporation, Akron (USA):

285779 (P 48). Fabrication d'objets en caoutchouc-mousse, par coagulation d'une mousse de caoutchouc. On utilise comme matière de remplissage des particules de caoutchouc-mousse de dimensions non supérieures à 0,58 mm.

Nederlandse Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek ten behoeve van Nijverheid, Handel en Verkeer, La Haye (Pays-Bas):

285781 (P 49). Fabrication d'objets. On utilise un dérivé polyuréthique, renfermant le groupement structurel -R-NH-CO-NR'- , où R est un reste organique et R' un reste organique ou de l'hydrogène, et qui a été obtenu par chauffage jusqu'à cessation du dégagement de SiH₂ d'un polymonothiocarbamate linéaire renfermant le groupement structurel -R'HN-R-NH-CO-SH- .

Imperial Chemical Industries Limited, Londres (Grande-Bretagne):

285782 (P 49). Nouvelle résine synthétique. Par condensation de dichlorure d'o-phényl-phénoxy-phosphoryle avec de l'hydroquinone. Non durcissable, revêtements protecteurs, adhésif, liant, etc.

Povazské Chemické Závody, národný podnik, Žilina (Tchécoslovaquie):

285784 (P 49). Préparation de polyamides, par chauffage de lactames avec hydrolyse d'une faible quantité du lactame sous l'action d'acide oxalique aqueux.

Dr. Paul Halbig, Fribourg (Suisse):

285785 (50). Solution d'un polyacrylonitrile dans l'acide nitrique. Pour l'obtention de fibres, crins, tubes, films, etc.

La Cellophane S. A., Paris (France):

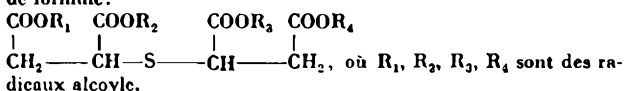
286118 (P 49). Pellicule imperméable et transparente. Elle est formée d'un corps hydrophile revêtu d'une couche d'un produit imperméabilisant contenant un dérivé vinylique et un éther d'un alcool gras à 12-18 atomes de carbone. Emballage.

Gevaert Photo-Producten N. V., Mortsel-Anvers (Belgique):

286119 (P 49). Fabrication de simili-cuir. Un haut polymère linéaire plastifié est étalé sur un support flexible sous forme d'une poudre homogène, puis soumis à un traitement thermique.

Carbide and Carbon Chemicals Corporation, New-York (USA):

286507 (P 48). Composition plastique. Elle contient une résine vinylique et, comme plastifiant, un ester monothiopolycarboxylique de formule:



International General Electric Company, Inc., New-York (USA):

286508 (P 48). Suspension filmogène stable et homogène. Elle contient 5 à 30 % d'une phase dispersée formée d'une résine polyvinylique solide divisée, et un milieu de dispersion polymérisable contenant 25 à 45 % d'une substance liquide polymérisable renfermant au moins deux groupes $\text{CH}_2=\text{C}$ et 15 à 45 % d'une résine alkyde non saturée polymérisable.

Industrie du cuir: traitements, matières tannantes

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Allemagne):

283430 (P 49). Habillage du cuir. On utilise une émulsion aqueuse d'un polymérisat insoluble dans l'eau, obtenu par polymérisation d'un mélange renfermant de l'acrylonitrile et du butadiène, émulsifié dans l'eau.

Tanner & Cie., Frauenfeld (Suisse):

283431 (50). Amélioration du cuir tanné. Des polyesters contenant encore des groupes non saturés et des composés non saturés aptes à polymériser avec les esters en formant un réseau, sont introduits simultanément dans le cuir et soumis à une polymérisation *in situ*.

American Cyanamid Company, New-York (USA):

284086 (P 42). Tannage des peaux. Il est réalisé, en partie du moins, en utilisant comme agent tannant une dispersion aqueuse de méthylol-mélanine méthylée. S'applique à tous les types de peaux et permet d'obtenir du cuir de très bonne qualité.

Nopco Chemical Company, Harrison (USA):

285481 (P 48). Composition grasse, dispersible dans l'eau, pour le traitement des cuirs, peaux, etc. S'obtient en soumettant à une sulfonation un mélange d'un alcool moussé, matière grasse naturelle et d'au moins une matière grasse soufflée, mélange ayant une viscosité inférieure à 2500 sec. Saybolt à 38°C environ.

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, národní podnik, Verein für chemische und metallurgische Produktion, Nationalunternehmen, Prague (Tchécoslovaquie):

286506 (P 44). Obtention de matières tannantes synthétiques par condensation de résidus celluloso-sulfoniques, après adjonction d'acides formant des sels de calcium solubles, avec des acides sulfoniques aromatiques et des composés renfermant le groupe $-\text{CO}-$. On emploie juste la quantité d'acides nécessaires pour solubiliser le calcium des acides lignosulfoniques et au plus 20 % d'acides sulfoniques.

Combinaisons organo-siliciques

Union Chimique Belge, Société Anonyme, Bruxelles (Belgique):

284401 (P 47). Méthyl-phényl-polysiloxane. Par réaction, en proportions moléculaires, d'un méthyl-phényl-halosilane avec un méthyl-phényl-alcoyloxy-(ou aryloxy)silane. Veruis, fluide hydraulique, etc.

284797 (P 46). Produit de condensation huileux. Par chauffage à reflux pendant plus de vingt heures d'un silicate d'éthyle hydrolysé avec moins d'une molécule d'eau. Remplacement d'hydrocarbures, agglomérés.

285768 (P 44, 45). Préparation de composés organo-siliciques, par réaction d'un halogénure R-Mg-halogène avec un silicate Si(OR')_3 , où R et R' sont des groupes hydrocarbonés. On opère en présence d'une quantité de solvant telle que le mélange reste liquide.

Rodolf Decker et Dr. Hellmuth Holz, Munich (Allemagne):

285123 (P 49). Préparation d'un mélange de triméthylsilanol et de triméthylsilyl-éther. Par action d'une solution d'un hydroxyde fortement basique sur un mélange de triméthylechlorsilane et de tétrachlorure de silicium. Stabilisation des huiles de silicones.

285124 (P 49). Diméthylsiloxane phényl-substitué. Par chauffage d'un mélange contenant du diméthylsiloxane, un benzène halogéné et un métal des groupes I à III du système périodique. Lubrifiant, isolant, fluide hydraulique.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris (France):

285474 (P 48). Préparation d'un mélange de méthylpolysiloxanes. Par hydrolyse d'une solution éthérée de méthylhalogénosilanes ayant un rapport CH_3/Si au plus égal à 1,4 et distillation. Ciments.

Dow Corning Corporation, Midland (USA):

285769 (P 47). Préparation d'hydroxyméthylsilane de formule $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{OH}$. Par action d'un acyloxyméthylsilane de formule $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{O-acyle}$ avec un agent amenant le remplacement du radical acyle par de l'hydrogène. Antiseptique, produit intermédiaire.

286488 (P 47). Préparation de dérivés trichlorosilyliques d'hydrocarbures benzéniques par réaction entre un hydrocarbure benzénique et le trichlorosilane. On opère en présence d'un halogénure de bore, à une température supérieure à 230°C.

286489 (P 47, 48). Préparation de dérivés organodichlorosilyliques d'hydrocarbures benzéniques. Par réaction d'un monoorganodichlorosilane avec un tel hydrocarbure. On opère en présence d'un halogénure de bore à une température d'au moins 150°C.

Chimie minérale

Unilever Limited, Port Sunlight (Grande-Bretagne):

283048 (P 47). Préparation d'alumine destinée à des fins d'adsorption, par chauffage de trihydrate cristallin d'alumine gamma à plus de 500°C pendant un temps suffisant pour éliminer l'eau combinée mais insuffisant pour transformer l'alumine en sa forme alpha.

Francis Ilekking, New-York (USA):

284402 (P 46). Fer finement divisé pour la métallurgie des poudres. Par oxydation de chlorure ferreux anhydre fondu on forme un oxyde de fer magnétique, que l'on réduit.

International Alloys Limited, Aylesbury (Grande-Bretagne):

286094 (48). Obtention d'éléments difficilement vaporisables à partir de matières premières les contenant à l'état élémentaire. Par action d'une vapeur sur la matière première on forme un halogénure instable de l'élément, à l'état de vapeur, d'où l'élément est précipité.

286095 (P 48). Même objet que le précédent brevet. On forme un mélange de vapeurs d'une substance volatile et d'un halogénure stable de l'élément difficilement volatil, mélange d'où cet élément est séparé.

Dr. Edelbert Kesting, Pullach bei München (Allemagne):

286099 (P 48). Préparation de dioxyde de chlore par action d'un acide minéral aqueux sur un chlorate. On fait agir d'abord une quantité insuffisante d'acide, on rajoute du chlorate puis on fait de nouveau agir l'acide.

Solvay & Cie., Bruxelles (Belgique):

286490 (P 49). Préparation de soude caustique solide, pratiquement anhydre. La soude caustique est déshydratée entre 200 et 300°C, sous forme de particules maintenues en suspension dans un courant de gaz ascendant.

Kali-Chemie Aktiengesellschaft, Seelze bei Hannover (Allemagne):

286491 (P 49). Préparation de carbonate de soude en cristaux grossiers et anhydre à partir de soude à l'ammoniacale. On ajoute à la soude une quantité suffisante d'eau pour former le monohydrate, on brasse la masse à chaud puis on la calcine.

M. MARNIER

Korrigenda

In meinem Artikel *Fortschritte auf dem Werkstoffgebiet* (Chimie 7, 3, 1953) muß das Literaturzitat²⁴ folgendermaßen lauten: G. V. SMITH, *Iron Age* 166, No. 22, S. 63; No. 23, S. 127 (1950).

L. PIATTI

Fortschritte der Katalyse-Forschung

Von Prof. Dr. GEORG-MARIA SCHWAB

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Einleitung

Vor etwas über fünf Jahren hat der Verfasser in dieser Zeitschrift¹ über den damaligen Stand der Katalyse-Forschung berichtet. Es wurde damals auseinandergesetzt, daß neben der technisch orientierten Zweckforschung, die auf diesem Gebiet großen Umfang angenommen und große Erfolge gezeitigt hat, auch eine rein wissenschaftlich orientierte Grundlagenforschung existiert. Diese hat sich nicht die unmittelbare Anwendung der Katalyse auf industrielle Prozesse zum Ziel gesetzt, sondern die Gewinnung grundsätzlicher Erkenntnisse, die dann eine Beherrschung katalytischer Erscheinungen und Verfahren von höherer, allgemeinerer Warte aus erlauben würden. Es wurde gezeigt, daß der Weg dazu bei aller Mannigfaltigkeit der katalytischen Wirklichkeit immer grundsätzlich der gewesen ist und sein muß, zunächst den Chemismus der zu untersuchenden Katalyse herauszuschälen und von da aus durch Studium der Kinetik und der Materialeinflüsse zu einem Bild über den innermolekularen oder inneratomaren Mechanismus vorzudringen.

Das Ziel ist hoch, und der Weg ist verschlungen, und deshalb ist nicht zu erwarten, daß in der inzwischen verflossenen Zeitspanne von fünf Jahren etwa das Endziel erreicht worden wäre – soweit wissenschaftliche Forschung überhaupt zu Endzielen gelangt und nicht nur zu einer ewigen Zurückdrängung der Fragestellungen. Aber immerhin kann gesagt werden, daß der damals sichtbar gewordene Weg weiter beschritten worden ist und in verschiedenen Richtungen zu schönen Erfolgen geführt hat, über die hier kurz berichtet werden soll. Vollständigkeit kann dabei nicht erstrebt werden, weil das Gebiet der Katalyse dazu zu vielfältig ist; es sollen nur einige Fortschritte beschrieben werden, die dem Verfasser gerade zu Ohren gekommen sind und ihm Eindruck gemacht haben, um zu zeigen, daß die Wissenschaft auch hier, wie überall, wo sie nicht gestört wird, folgerichtig weiterschreitet. Es wird dabei im wesentlichen die Disposition des eingangs zitierten Artikels eingehalten werden, um einen Vergleich hinsichtlich der erzielten Fortschritte zu erleichtern.

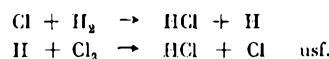
Polymerisation

An dem Gebäude der grundsätzlichen Gesichtspunkte hat sich glücklicherweise nichts geändert. Noch immer sehen wir im Regelfalle die Rolle des Katalysators darin,

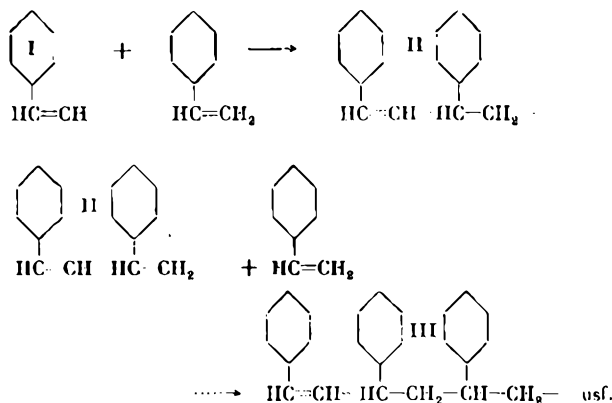
daß er an die Stelle eines Reaktionsweges mit hohem intermediärem Energiebedarf (Aktivierungsenergie) einen solchen mit kleinerer Aktivierungsenergie und daher häufigerer Realisierung setzt. Noch immer sehen wir in homogenen Gaskatalysen den einfachsten, aber auch seltensten Vertreter dieser Erscheinungsgruppe. Wir sind uns bewußt, daß es hauptsächlich Kettenreaktionen (nach Art der damals besprochenen Chlorknallgaskette) sind, die katalytischen Beeinflussungen besonders zugänglich sind. Dies aus zwei Gründen: Einmal, weil eine katalytische Erleichterung eines ketteneinleitenden Schrittes zu großen katalytischen Leistungen führen muß, weil ja eine große Zahl von einzelnen Kettengliedern oder Reaktionsschritten nachfolgt, also eine Art «Drückerwirkung» vorliegt. Zweitens aber können Kettenreaktionen durch Zusätze leicht abgebrochen werden, und auch da ist die Wirkung kleiner Mengen schon erheblich, weil die Kettenlänge unter Umständen sehr stark herabgesetzt werden kann (negative Katalyse). Das Gebiet, auf dem diese Gesichtspunkte sich als besonders fruchtbar erwiesen haben, ist nun gar nicht einmal so sehr das der Gasreaktionen, sondern der Polymerisationen in Lösung.

Die starke Entwicklung in die Tiefe und Breite, die die Herstellung künstlicher Fasern und plastischer Massen oder «Kunststoffe» schlechthin in der letzten Zeit genommen hat, hat die wissenschaftliche Erforschung der Polymerisationsvorgänge geradezu herausgefordert, bei denen aus einfachen monomeren Molekeln lange gerade oder verzweigte Kettenmolekeln werden.

Nach dem Schema der Chlorknallgaskette (l.c.)



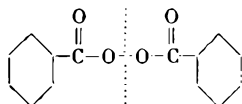
behandeln wir heute auch diese Vorgänge, so etwa die Polymerisation von Styrol zu dem Kunststoff Polystyrol:



¹ G.-M. SCHWAB, *Chimia* 2, 1 (1948).

Wie also in der Chlorknallgaskette aus einem Chloratom durch Reaktion mit einer stabilen Molekel ein Wasserstoffatom und aus diesem ebenso wieder ein Chloratom entsteht, so entsteht hier aus dem monomeren Radikal I und einer stabilen Molekel das dimere Radikal II, und aus diesem aber nicht mehr derselbe Kettenträger I zurück, sondern durch Reaktion mit einem weiteren Monomeren das trimere Radikal III, aus diesem das Tetramere usw., bis die Kette einmal abbricht. Wir haben also eine Kettenreaktion in doppelter Hinsicht vor uns: einmal folgen sich die Reaktionsschritte wie die Glieder einer Kette, wobei die Reaktionsfähigkeit durch das Auftreten freier Radikale erhalten bleibt, und zweitens entstehen dabei Kettenmolekeln, deren Länge, gemessen in Einheiten des Monomeren, gleich der Anzahl der einzelnen Reaktionsschritte, der «Kettenlänge», ist. Die Kunst, solche Kettenpolymerisationen nach den reaktionskinetischen Gesetzen der Kettenreaktionen zu entwirren, hat große Fortschritte gemacht, und vor allem sind wir über die Bereitschaft bestimmter Radikale, mit bestimmten monomeren Molekeln zu reagieren, gut unterrichtet (Copolymerisation).

Die Katalyse greift hier an zwei Punkten an: Zunächst bei der Kettenauslösung, also dem Vorgang, der das erste Radikal einer Reaktionskette schafft, etwa das Radikal I des Styrolschemas. Es zeigte sich, daß Auslösungskatalysator oder Initiator irgendein Stoff sein kann, der schon bei mäßiger Temperatur irgendein freies Radikal liefert. So sind es besonders Peroxyde, die als Initiator wirken können, weil sie, etwa nach



freie Radikale geben können. Diese Radikale dehydrieren dann eine Molekel des Monomeren (etwa des Styrols), so daß Radikal I entsteht.

Der andere Punkt, wo die Katalyse eingreift, ist die negative Katalyse des Kettenabbruchs, der darin besteht, daß gewisse Stoffe mit dem letzten polymeren Radikal nach Art von III reagieren können und so das Weiterwachsen der Kette unterbinden.

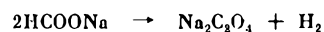
Beide Vorgänge, Kettenauslösung und Kettenabbruch, nehmen übrigens eine besondere Stellung unter den Katalysen ein. Grundsätzlich sollte man sie überhaupt nicht als Katalysen im Sinne der OSTWALDSchen Definition bezeichnen, weil die Beschleuniger oder Verzögerer nämlich «im Endprodukt der chemischen Reaktion erscheinen». Insbesondere die Kettenbrecher, oft aber auch die Kettenauslöser, sitzen als letztes oder erstes Glied an den Enden der hochpolymeren Kette und können dort durch «Endgruppenbestimmung» analytisch erfaßt werden. Wenn man jedoch die erweiterte BREDIGSche Definition der Katalyse heranzieht, wonach nur «keine konstante stöchiometrische Beziehung zwischen der verbrauchten Menge des Katalysators und der umgesetzten

Menge des reagierenden Stoffes» zu bestehen braucht, darf man diese Stoffe füglich als Katalysatoren bezeichnen.

Die Richtigkeit dieser Gesichtspunkte wird z. B. durch eine hübsche kleine Untersuchung von J. W. BREITENBACH² erhärtet. Er konnte zeigen, daß aktive Kohle das an ihr adsorbierte Benzoylperoxyd in kürzester Zeit zerstört und daß im Zusammenhang damit die durch Benzoylperoxyd eingeleitete Styrolpolymerisation in Anwesenheit von Aktivkohle völlig ausbleibt.

Gelöste Katalysatoren

Bisher waren es die Säure-Basen-Katalyse in wäßriger oder alkoholischer Lösung, die Salzeffekte und der noch wenig aufgeklärte Einfluß des Lösungsmittels, die in der Lösungskatalyse das Hauptinteresse beansprucht haben. Neuerdings wendet sich das Interesse gewissen ungewöhnlichen Lösungen zu. So haben G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS³ die Katalyse der KJELDAHL-Reaktion in konzentrierter Schwefelsäure durch Metallionen genauer untersucht und das Auftreten intermediärer Komplexverbindungen kinetisch wahrscheinlich gemacht. Ferner hat der Verfasser mit Mitarbeitern in noch unveröffentlichten Arbeiten die Reaktion



die der technischen Oxalsäuredarstellung zugrunde liegt, untersucht. Es handelt sich hier um eine Reaktion in homogener Formiatschmelze, bei der das Oxalat ausfällt. Die Reaktion ist autokatalytisch und höchstwahrscheinlich eine Kettenreaktion. Es konnte nun wahrscheinlich gemacht werden, daß die katalytische Rolle geringer Prozentsätze homogen gelösten Ätznatrons die einer Kettenauslösung ist, also der des Benzoylperoxyds bei der Polymerisation weitgehend analog ist. Endlich haben H. TOPSÖE und A. NIELSEN⁴ interessante hierhergehörige Feststellungen bei der Untersuchung von alkaliverstärkten V_2O_5 -Kontakten der SO_3 -Synthese gemacht: Es war schon früher vermutet worden, daß der eigentliche Sitz der katalytischen Wirkung des V_2O_5 eine die festen Kieselgurträgerkörner überziehende geschmolzene Phase aus Kaliumpolysulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot x\text{SO}_3$) mit darin gelöstem KVO_3 sei. Die Verfasser konnten nun tatsächlich eine an technische Ausbeuten heranreichende Synthese erzielen, indem sie das Gasgemisch über eine 14% V_2O_5 enthaltende Bisulfatschmelze bei 480–490° im Gegenstrom streichen ließen. Der Farbwechsel des Katalysators war dabei der gleiche wie bei der üblichen Anordnung mit festem Trägerkontakt. Auch der chemische Zwischenreaktionsmechanismus ist also in dieser homogenen Reaktion derselbe wie dort.

² J. W. BREITENBACH, Österr. Chem.-Ztg. 1950, 51.

³ G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS, J. Amer. Chem. Soc. 73, 803 (1951).

⁴ H. TOPSÖE und A. NIELSEN, Trans. Dan. Acad. Techn. Sci. 1948, 1.

Mikroheterogene Katalyse — Enzyme

In dem eingangs erwähnten Bericht¹ wurde auseinandergesetzt, wie das systematische Studium der Reaktionsgeschwindigkeit an mikroheterogenen Katalysen Aufschluß über den Aufbau der Fermente aus Träger und Wirkgruppe gegeben hat. Es handelte sich dabei immer um Fälle, wo die chemische Reaktion in der Katalysatoroberfläche selbst das Tempo des gesamten Umsatzes bestimmt. Bei heterogenen und damit auch bei mikroheterogenen Katalysen tritt jedoch, wie wir noch sehen werden, ein zusätzliches Problem auf: Der chemische Vorgang ist auf die Katalysatoroberfläche beschränkt, und wenn er dort sehr rasch verläuft — eben infolge guter Katalyse —, so kann es sein, daß die Nachlieferung der Reaktionsstoffe nicht mehr mitkommt und daß dann die Diffusion zum Katalysator hin die Geschwindigkeit begrenzt und bestimmt. Dies mag sehr oft bei enzymatischen Wirkungen intakter Zellen der Fall sein, wo die Permeabilität der Zellwände das ganze Geschehen beeinflußt. Ein Fall, wo diese Geschwindigkeitsbestimmung durch Diffusion in Reinkultur vorliegt und wo die quantitative Behandlung der Diffusion auch die Struktur eines mikroheterogenen Katalysators richtig erkennen lehrt, ist die von G.-M. SCHWAB und E. SCHWAR-AGALLIDIS² aufgeklärte Selenkatalyse der KJELDAHL-Reaktion. Selen in konzentrierter Schwefelsäure liegt in Gegenwart organischer Substanz als elementares Selen vor, das jedoch oberflächlich von Schwefelsäure rasch zu seleniger Säure oxydiert wird. Die Oxydation der organischen Substanz geht nun so vor sich, daß diese aus dem Inneren der schwefelsauren Lösung langsam zentripetal an die Oberfläche der Selentröpfchen diffundiert, wo sie dann unmeßbar rasch durch die dort und nur dort vorhandene selenige Säure oxydiert wird unter Bildung von Selen, das an der Oberfläche des Tropfens sofort wieder selenige Säure wird. Die quantitative Behandlung dieses Mechanismus mit Hilfe bekannter Diffusionskoeffizienten erlaubte, aus der katalytischen Geschwindigkeit die Größe der stationären Selentröpfchen vorherzusagen, die dann mikroskopisch bestätigt wurde.

In die Frage nach der Natur der Wirkgruppen von Fermenten sind E. BAMANN und seine Mitarbeiter³ näher eingedrungen, und zwar in Hinblick auf die Phosphorsäure-Ester verseifenden Phosphatasen. Sie entdeckten, daß deren Wirkung nachgeahmt werden kann durch Erdhydroxyde, z.B. $\text{La}(\text{OH})_3$. Diese bilden mit den Phosphorsäure-Estern basische Estersalze, in denen die Annäherung der die alkalische Verseifung bewirkenden OH^- -Ionen durch einen induktiven Effekt erleichtert ist, weil der Elektronendruck auf die Esterbindung durch das positive Erdion vermindert ist. Man darf vermuten, daß dann auch die natürlichen Phosphatasen solche komplexbildenden Basen sein werden.

Bezieht sich dies auf hydrolysierende Fermente, so beginnt sich auch der Schleier von der Wirkung der oxydierenden bzw. dehydrierenden Fermente zu lüften, die ja den größten Teil der Energiebilanz des Organismus tragen. Wir wissen, daß sie alle organisch-komplex gebundene Übergangsmetalle, Eisen, Kupfer, Vanadium, enthalten, und ihre Wirkung wurde schon immer mit dem möglichen Wertigkeitswechsel dieser Atome in Zusammenhang gebracht. Hier sei aber die Aufmerksamkeit auf Überlegungen von KOSUKE OHKI⁷ gelenkt, der diese Biokatalysatoren in dem Chemismus und der Energetik ihrer Wirkung mit den heterogenen Metallkatalysatoren in Parallele stellt. Was der Chemiker Wertigkeitswechsel nennt, bedeutet eine Änderung in der Zahl der d-Elektronen in der zweitäußersten Schale der Übergangselemente, und wir werden noch sehen, daß diese «d-Lücken» auch für die katalytische Wirkung dieser Elemente im metallischen Zustand von Bedeutung sind. Durch eine Wechselwirkung der d-Lücken mit den π -Elektronen der konjugierten Systeme der organischen Substrate im angeregten, biradikalischen Triplettzustand scheint eine ganze Anzahl von biochemischen Einzeltatsachen einheitlich erklärbar zu sein.

Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch der originelle Versuch von J. ALEXANDER⁸ erwähnt, die hohe Empfindlichkeit und Spezifität des Geruchssinnes auf katalytisch-enzymatischem Wege zu erklären. Ähnlich wie Gene oder Viren im Sinne unseres früheren Berichts in dem katalytischen System der Zellen bleibende Umstimmungen durch Modifikation der Katalysatoren hervorbringen, so können Duftstoffe durch vorübergehende Umlenkung der Katalysen in den Empfangsorganen schon in kleinen Mengen so hohe Stoffumsätze hervorbringen, daß Nerven gereizt werden.

Heterogene Katalyse

A. Transportvorgänge

Wir gehen nun zur heterogenen Katalyse über, wo eine Reaktion in der mobilen (flüssigen oder gewöhnlich gasförmigen) Phase an der Oberfläche des festen Katalysators beschleunigt wird. Hier tritt in der Praxis eine Frage auf, die wir in unserem früheren Bericht ganz beiseite gelassen haben, weil sie nicht eigentlich in das Gebiet der Grundlagenforschung gehört: Wie schnell gelangen eigentlich in einem körnigen Schüttgut (Katalysatorbett) die reagierenden Stoffe an die Reaktionsstellen, die aktiven Bezirke der Katalysatorkörner, wie schnell wird die entstehende Wärme abgeleitet, bzw. die erforderliche Wärme zugeführt? Im Laboratoriumsversuch der Grundlagenforschung ist es so gut wie immer möglich, die Anordnung so einzurichten, daß alle diese Vorgänge mit hinreichend hoher Geschwindigkeit ablaufen, so daß die Geschwindigkeit des eigentlich che-

¹ G.-M. SCHWAB und E. SCHWAR-AGALLIDIS, *Naturwiss.* 36, 254 (1949).

² E. BAMANN und E. ULLMANN, *Chem.-Ztg.* 76, 3 (1952).

⁷ KOSUKE OHKI, *Biochimica et Biochimica Acta*, im Druck.

⁸ J. ALEXANDER, *Proc. Sci. Sect. The Toilet Goods Assoc.* 16. Dec. 1951; *Chem. Eng. News* 27, 2227 (1949); *Science* 114, 674 (1951).

mischen Oberflächenvorganges zur Messung gelangt. In der industriellen Praxis mit ihren hohen Durchsätzen ist dies anders, und deshalb ist diesen rein physikalischen Faktoren recht viel Arbeit gewidmet worden. Solche Versuche und Rechnungen gehören eigentlich in das Gebiet der Verfahrenstechnik, sind aber zum großen Teil so voraussetzungslos und allgemein durchgeführt worden, daß wir hier doch wenigstens einiges davon anführen wollen.

Über Wärmeleitung, Stofftransport und Druckabfall in durchströmten Schüttgütern liegt eine ausführliche experimentelle und literaturkritische Arbeit von W. Brötz⁹ vor. Die Temperaturverteilung in einem in einen geheizten, mit Schüttgut gefüllten Ofen eintretenden kalten Gasstrom ist parabolisch mit einem Minimum in der Achse und einem Temperatursprung an der Wand; dem Stofftransport in der Strömungsrichtung überlagert sich ein solcher quer dazu wegen der Umströmung der Füllkörper. Diese Vorgänge lassen sich formelmäßig erfassen. Ein zusätzliches Problem ergibt sich aber, wenn die Füllkörper poröse Körner sind, wie die meisten Katalysatoren, wo dann die Reaktion im wesentlichen im Korninnern vor sich geht. Dann wird unter Umständen überhaupt nicht die gesamte innere Oberfläche des Kontaktkörpers ausgenutzt werden können, weil das Reaktionsgut schon verbraucht ist, ehe es bis in die Tiefe vordringt. In einer sehr klaren experimentellen Untersuchung dieser Verhältnisse haben E. Wicke und W. Brötz¹⁰ festgestellt, daß der Ausnutzungsgrad der inneren Oberfläche, solange er unter 37,5% bleibt, der Wurzel aus dem Druck des Reaktionsgases proportional ist. Von Wichtigkeit ist, daß sich in diesem Gebiet aus dem effektiven Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit eine Aktivierungsenergie errechnet, die nur gleich der Hälfte der wahren des chemischen Vorgangs ist. Dies war zwar früher schon bekannt, ist aber hier erstmals experimentell am Methanolzerfall an Zinkoxyd direkt erfaßt worden.

Hierdurch ist schon die Wichtigkeit einer Kenntnis der Porenstruktur des Katalysatorgutes dargetan. W. Brötz und H. Spengler¹¹ haben sich dann speziell für die Kobaltkatalysatoren der Fischer-Tropsch-Katalyse (Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂) der Aufgabe unterzogen, nach den verfügbaren Methoden die Porenstruktur zu ermitteln. Pyknometrische Messungen ergeben die Gesamtporosität, die Kapillarkondensation von Benzoldampf den Anteil der kleinen Poren (< 10⁻⁵ cm), der hier 15% beträgt, die Gasdurchlässigkeit gibt die mittlere Größe der großen Poren (Mittelwert 7 · 10⁻⁵ cm), die physikalische Adsorption ergibt die gesamte innere Oberfläche. Die Abhängigkeit der Gasdurchlässigkeit vom Druck ergibt noch das zusätzliche Resultat, daß speziell Kohlenoxyd und Wasserstoff, die Reaktionsgase der Fischer-Tropsch-Synthese, in diesem Katalysator

außer der freien Porendiffusion noch eine gleitende Oberflächendiffusion ausführen, was mit ihrer Chemosorption in Zusammenhang steht (siehe weiter unten).

Um die soeben besprochenen Schwierigkeiten der Wärmeübertragung und des Stofftransports herabzusetzen, kommen in jüngster Zeit in verschiedenen Industriezweigen Verfahren in Aufnahme, in denen der Katalysator durch den Gas(oder Flüssigkeits-)strom aufgewirbelt wird und so in innigere Berührung mit ihm kommt – «*fluidized bed method*» oder «Wirbelschichtverfahren». Sowohl der seitliche Wärmetransport wie der intergranulare Stofftransport ist in solchen Wirbelschichten stark erhöht. Quantitative Untersuchungen dieser Verhältnisse verdankt man W. Brötz¹².

B. Adsorption

Vorbedingung für einen katalytischen Einfluß eines Festkörpers ist die Adsorption der Reaktionsgase an seiner Oberfläche, die Chemosorption. Diese ist ein Aktivierungsenergie erfordernder Vorgang und geht daher in merklichem Umfang innerhalb erreichbarer Zeiten erst bei erhöhter Temperatur vor sich. So zeigen W. Brötz und H. Spengler¹¹, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff an Kobaltkontakten erst in dem Temperaturgebiet chemisorbiert werden, wo auch die Fischer-Tropsch-Synthese einsetzt. Daß indes das letzte Wort über diese sogenannte «aktivierte Adsorption» noch nicht gesprochen ist, geht aus Befunden von G. C. A. Schuit und N. H. de Boer¹³ hervor, wonach, wenigstens an Nickelträgerkontakten, die langsame Adsorption erst auftritt, wenn Grund zu der Annahme eines Sauerstoffgehalts der Oberfläche besteht, und künstlich durch vorherige Sauerstoffadsorption hervorgebracht werden kann. Dann wäre unsere Vermutung¹ bestätigt, daß normalerweise das Chemosorptionsgleichgewicht sich rasch einstellt, und Befunde von der Art des Brötz-Spenglersehen würden nur bedeuten, daß sowohl die rasche Chemosorption am reinen Metall wie die langsame Verdrängung eines Giftes unter Chemosorption an dieselbe Temperaturspanne gebunden sind.

In Zusammenhang hiermit steht übrigens die Frage nach der Gleichförmigkeit der katalytisch wirksamen Oberfläche bzw. der Gleichheit der aktiven Zentren unter sich. Es ist in zahlreichen Fällen seit langem versucht worden, durch Abtasten der Oberfläche mit steigenden Belegungsdichten adsorbierter Gase aus Konstanz oder Variabilität der Adsorptionswärme oder des Adsorptionskoeffizienten diese Frage zu entscheiden. Ohne die vielverzweigte Literatur anzuführen, sei betont, daß es in keinem Fall geglückt ist, zu entscheiden, ob eine solche Variabilität durch eine Verschiedenheit der aktiven Zentren oder durch eine Wechselwirkung der adsorbierten Molekeln hervorgebracht wird.

⁹ W. Brötz, Chem.-Ing.-Techn. 23, 408 (1951).

¹⁰ E. Wicke und W. Brötz, Chem.-Ing.-Techn. 21, 219 (1949).

¹¹ W. Brötz und H. Spengler, Brennstoff-Chem. 31, 97 (1950).

¹² W. Brötz, Chem.-Ing.-Techn. 24, 60 (1952).

¹³ G. C. A. Schuit und N. H. de Boer, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 70, 1067 (1951); Nature 163, 1040 (1951).

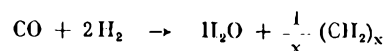
C. Kinetik

Nur Vergiftungsversuche scheinen geeignet zu sein, hierüber eine Aufklärung zu geben. Wie G.-M. SCHWAB¹⁴ zeigen konnte, sind beide Fälle möglich, und zwar scheinen monokristalline Metallpulver einheitliche Aktivzentren, polykristalline aber Zentren verschiedener Wirksamkeit zu enthalten. In diesem Zusammenhang sind auch Versuche über die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie und Wirksamkeit von der Herstellungstemperatur von Interesse. Theoretisch wären zwei Dinge vor auszusehen: entweder wird eine topochemisch angeordnete Fehlordnung des Katalysators durch Erhitzen zerstört, wobei die Aktivierungsenergie steigen und die Wirksamkeit sinken müßte, oder es bildet sich beim Erhitzen eine thermische Fehlordnung, wobei dann mit der Vorerhitzungstemperatur die Aktivierungsenergie sinken und die Wirksamkeit steigen würde. Unabhängig voneinander finden nun G. RIENÄCKER, H. BREMER und S. UNGER¹⁵ bei der Ameisensäurespaltung an Silber und E. CREMER und E. KULLICH¹⁶ bei derselben Reaktion an Magnesiumoxyd, daß tatsächlich bis zu einer optimalen Temperatur das letztere der Fall ist. Das wäre eine gute Bestätigung der in unserem Bericht¹ erwähnten Auffassung von CONSTABLE und SCHWAB, daß die Zahl der Aktivzentren von ihrer Energie und Entstehungstemperatur nach einem Verteilungsgesetz abhängt. Daß natürlich neben der thermischen Fehlordnung die topochemische überragende Bedeutung annehmen kann, zeigen Versuche von G. F. HÜTTIG, L. ŽOGAR und E. R. HONAK¹⁷, wonach die Sinterkörper aus dem topochemisch entstandenen Carbonylisen kleinere Aktivierungsenergien für den Ammoniakzerfall aufweisen als solche aus Hametageisen.

Bestehen bleibt aber die Tatsache, daß an einem gegebenen unvergifteten Katalysator in einem gegebenen Temperaturgebiet aus der Mannigfaltigkeit der aktiven Zentren immer nur ein relativ enger Ausschnitt sowohl zahlreich wie auch wirksam genug ist, um merklich zum Gesamtumsatz beizutragen. Deshalb kann man die isotherme Kinetik einer Reaktion praktisch immer mit konzentrationsunabhängigen Adsorptions- und Geschwindigkeitskonstanten darstellen. Es ist nun von Interesse, daß dies in der Berichtsperiode auch für eine technisch so wichtige Reaktion wie die FISCHER-TROPSCH-Synthese gelungen ist. Durch rechnerische Berücksichtigung der Konzentrations- und Geschwindigkeitsverschiebungen längs des Kontaktofens gelangt W. BRÖTZ¹⁸ für Kobaltkontakte zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{-d(\text{CO})}{dt} = k (\text{H}_2)^2 / (\text{CO}) \quad (1)$$

für die Reaktion

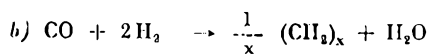
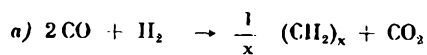


der Kohlenwasserstoffbildung. Sie bedeutet, daß die aktive Oberfläche fast mit Kohlenoxyd gesättigt ist und daß an den davon freien Bezirken schwach adsorbierter Wasserstoff mit Kohlenoxyd reagiert. Damit entfällt die in der älteren Literatur bevorzugt gewesene Carbidhypothese. Es bestätigen sich jedoch die oben erwähnten Beobachtungen¹¹ über die Chemosorption dieser Gase. Bei höheren Synthesedrucken geht Gleichung (1) über in:

$$\frac{-d(\text{CO})}{dt} = k' \frac{(\text{H}_2)}{(\text{CO})} \frac{(\text{H}_2)}{1 + b (\text{H}_2)}, \quad (2)$$

was bedeuten würde, daß auch die Chemosorption von Wasserstoff nunmehr neben der von Kohlenoxyd in die Waagschale fällt.

An den heute vorwiegend verwandten Eisenkontakten finden nach W. BRÖTZ und W. ROTTIG¹⁹ drei Reaktionen nebeneinander statt:



Unter Berücksichtigung der Temperaturverteilung in der Kontaktschicht gemäß⁹ kann die Geschwindigkeitsgleichung für alle drei Reaktionen gefunden werden. Sie lauten (siehe²⁰):

$$\text{für } a) \quad \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k \cdot \frac{(\text{H}_2)}{(\text{CO})} \cdot \frac{1}{1 + b \left[\frac{(\text{CO}_2) + (\text{H}_2\text{O})}{(\text{CO}) + (\text{H}_2)} \right]}, \quad (3)$$

$$\text{für } b) \quad \frac{d(\text{H}_2\text{O})}{dt} = k' \cdot \frac{(\text{H}_2)^2}{(\text{CO})} \cdot \frac{1}{1 + b \left[\frac{(\text{CO}_2) + (\text{H}_2\text{O})}{(\text{CO}) + (\text{H}_2)} \right]}, \quad (4)$$

$$\text{für } c) \quad \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k'' (\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

Die Bedeutung ist wiederum, daß Kohlenoxyd stark und Wasserstoff schwach adsorbiert ist und die Reaktion an den kohlenoxydfreien Bezirken erfolgt, ebenso wie am Kobalt. Der zweite Faktor in (3) und (4), der bei dem edleren Kobalt nicht auftritt, bezieht sich darauf, daß der Katalysator bei Überschuß der oxydierenden Gase in oxydierter, bei Überschuß der reduzierenden Gase in reduzierter und aktiver Form vorliegt. Den nach der Phasenregel diskontinuierlichen Übergang, den topochemische Verhältnisse verwischen, beschreiben die angegebenen hohen empirischen Exponenten. Es ist auf dieser Grundlage möglich geworden, die technischen Ofenausbeuten theoretisch vor auszuberechnen.

Schwieriger liegen die Verhältnisse immer noch bei der älteren Ammoniaksynthese. Hier hatten TEMKIN und PYZHEV schon 1940 eine Gleichung aufgestellt von der Form:

¹⁹ W. BRÖTZ und W. ROTTIG, Z. Elektrochem. 56, 896 (1952).

²⁰ H. TRAMM, Chem.-Ing.-Techn. 1952, 237.

¹⁴ G.-M. SCHWAB, Verh. Intern. Konf. Reakt. Solide, Göteborg 1952.

¹⁵ G. RIENÄCKER, H. BREMER und S. UNGER, Naturwiss. 39, 259 (1952).

¹⁶ E. CREMER und E. KULLICH, Radex-Rdsch. 1950, 176.

¹⁷ G. F. HÜTTIG, L. ŽOGAR und E. HONAK, Mh. Chem. 82, 183 (1951).

¹⁸ W. BRÖTZ, Z. Elektrochem. 53, 301 (1949).

$$\frac{d(\text{NH}_3)}{dt} = k_1 \frac{(\text{N}_2)(\text{H}_2)^{1.5}}{(\text{NH}_3)} - k_2 \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{H}_2)^{1.5}} \quad (6)$$

Theoretisch gedeutet wurde sie durch Annahme einer Oberfläche mit abgestufter Zentrenwirksamkeit und geschwindigkeitsbestimmender Chemosorption des Stickstoffs. Jedoch hat R. BRILL²¹ kürzlich Versuche veröffentlicht, wonach die Exponenten zu ändern wären und eher eine verschiedenartige Abstufung von Reaktionsgeschwindigkeit und Adsorptionsfestigkeit zwischen den Zentren angenommen werden müßte. Weitere Untersuchungen wären hier wohl erwünscht; eine ausführliche Diskussion gibt A. NIELSEN²².

Welche Bedeutung der oben besprochenen Kenntnis der Porenstruktur reaktionskinetisch zukommt, geht aus einer Untersuchung von G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS²³ hervor. Nicht nur die absolute Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Ausnutzungsfaktor der inneren Oberfläche ist abhängig von Porosität und Porenstruktur, sondern auch die Selektivität hinsichtlich zweier Parallelreaktionen. Dies kann aus den Ausnutzungsfaktoren heraus verstanden werden, wenn die beiden Parallelreaktionen von verschiedener Ordnung sind, und wird auch bei der FISCHER-TROPSCH-Synthese so erklärt. Es zeigte sich aber bei Reaktionen von ganz verschiedener Kinetik, Zerfall von Alkohol und von Ameisensäure, daß bei beiden Substraten das Verhältnis von Dehydrierung zu Dehydratisierung nicht nur beide Male ähnlich ist, sondern auch strukturabhängig ist, indem unabhängig von der chemischen Natur des Katalysators immer glatte Oberflächen vorwiegend dehydrieren, poröse vorwiegend dehydratisieren. Es wird vermutet, daß, ähnlich wie die homogene Hydrolyse, auch die heterogene Dehydratisierung eine prototrope Zweizentrenreaktion ist, in der die gegenüberliegenden Porenwände Donator und Akzeptor sind.

D. Mischkatalysatoren

a) *Heterogene Oxydmischungen.* Es wurde schon in¹ darauf hingewiesen, daß in mehrphasigen Mischungen von Oxyden der Fall eintreten kann, daß an der Phasengrenze aktive Zentren geringerer Aktivierungsenergie und daher größerer Wirksamkeit auftreten als in den beiden reinen Phasen. Diese Erscheinung, die vielen technischen Kontakten zugrunde liegt, wurde als «synergetische Verstärkung» bezeichnet (WILLSTÄTTER, SCHWAB). In der neueren Literatur liegen nun interessante neue Fälle dieser Art vor. Einer ist der AUER-Glühstrumpf, bestehend aus 99% ThO₂ und 1% CeO₂. (Es bleibe dahingestellt, ob es sich hier nicht in Wahrheit um Mischkristalle handelt; das Überraschende der Erscheinung bleibt davon unberührt.) Diese Mischung zeichnet sich nicht nur durch ein hohes thermisches Emis-

sionsvermögen im sichtbaren Gebiet aus, sondern nach G. RIENÄCKER und M. BIRCKENSTÄDT²⁴ auch durch eine besonders geringe Aktivierungsenergie bei der Verbrennung von Kohlenoxyd oder Wasserstoff. Auch der Hopkalit, eine Kohlenoxyd schon bei Zimmertemperatur verbrennende Mischung von CuO und MnO₂, ist ein solcher synergetischer Mischkatalysator. Hier scheint es nach Ergebnissen von V. D. ALFRED und G. R. HILL²⁵, als ob die Phasengrenzen so zahlreich sind, daß eine nahezu atomare Verteilung der Komponenten in einem amorphen «anormalen Mischkristall» vorliegt; der Chemismus ist ein durch diese Verteilung erleichterter O-Austausch zwischen CO, MnO₂ und O₂.

Recht interessant sind die Ergebnisse, die in letzter Zeit an Krackkatalysatoren für den Abbau von schweren Kohlenwasserstoffen zu leichteren gewonnen worden sind. Es handelt sich dabei um natürliche, säurebehandelte Tone oder um künstliche entwässerte Mischungen von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd. Die beiden Komponenten SiO₂ und Al₂O₃ sind unwirksam. Die Überlegungen und systematischen Versuche von C. L. THOMAS und Mitarbeitern²⁶ erklären dies folgendermaßen: Al ist im Al₂O₃ oktaedrisch koordiniert, hat also sechs Sauerstoffnachbarn, Si im SiO₂ dagegen tetraedrisch mit vier Sauerstoffnachbarn. Wenn nun in einem Mischoxyd (am besten atomarer Verteilung, wie es durch Hydrolyse von flüssigen Estergemischen oder durch Säurebehandlung von Tonen erhalten wird) Al³⁺ zwangsweise Si⁴⁺ ersetzt und in Viererkoordination auftritt, muß die fehlende positive Ladung durch ein Proton aufgebracht werden; der Katalysator wird sauer. Tatsächlich gehen Azidität und Aktivität parallel. Diese Säure (im BRÖNSTEDSchen oder auch im LOWRYschen Sinne) bildet dann aus den Kohlenwasserstoffen bei der Chemosorption Carboniumionen, die in übersichtlicher Weise durch Übergang der positiven Ladung auf andere Atome unter Bindungsspaltung zur Krackung der Kohlenwasserstoffe führen. Hier ist also die Synergie einmal auf verständliche chemische Gründe zurückgeführt.

b) *Mischungen von Oxyden mit Metallen.* Das sind die gewöhnlichen Metallkatalysatoren auf Trägergerüsten, z. B. Nickel auf Kieselsäure, wie sie für die Fetthydrierung verwandt werden. Die Rolle des Trägers ist hier eine strukturelle Verstärkung, also Ausbreitung und Sinterbehinderung des Nickels. Es entsteht die Frage, in welcher Form eigentlich das Nickel bei der Reduktion der ursprünglichen hydroxydischen Verbindung entsteht. J. J. B. VAN EIJK VAN VOORTHUIJZEN und P. FRANZEN²⁷ stellen nun fest, daß bei der «Mitfällung» basische Nickel-

²⁴ G. RIENÄCKER und M. BIRCKENSTÄDT, *Z. anorg. allg. Chem.* **262**, 81 (1952); siehe auch G. RIENÄCKER, *Chem. Techn.* **2**, 1 (1950).

²⁵ V. D. ALFRED und G. R. HILL, *Techn. Rep. X*, Off. of Nav. Res., 1. Apr. 1952.

²⁶ C. L. THOMAS, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2564 (1949); B. S. GREENSFELDER, H. H. VOGEL und G. M. GOOD, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2573 (1949); C. L. THOMAS, J. HICKLEY und C. STECKER, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 866 (1950).

²⁷ J. J. B. VAN EIJK VAN VOORTHUIJZEN und P. FRANZEN, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* **70**, 793 (1951).

²¹ R. BRILL, *J. Chem. Physics* **19**, 1047 (1951).

²² A. NIELSEN, *An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia*, Kopenhagen 1950.

²³ G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1806 (1949).

silikate von der Struktur des Antigorits bzw. Montmorillonits entstehen, d. h. Schichtstrukturen, in denen Nickelionenschichten von Hydroxylschichten und Hydroxysilikatschichten bzw. beiderseits von Hydroxysilikatschichten umgeben sind. Bei der Reduktion entsteht amorphes und kubisches Nickel, im Falle des Montmorillonitgitters mit zwei Hydroxysilikatschichten aber bleibt anscheinend ein Teil des Nickels in den alten Gitterplätzen als einatomige Neutralschicht zwischen den etwas aufgeweiteten Silikatschichten sitzen. Leider wurde die katalytische Wirksamkeit solcher Präparate noch nicht untersucht.

c) *Heterogene Metallmischungen.* Hier seien die durch Zersetzung ternärer Aluminiumlegierungen gewonnenen Mischungen des raumzentrierten Eisens mit dem flächenzentrierten Nickel (RANEY-Fe-Ni) erwähnt, die G. RIENÄCKER und I. MAASS²⁸ untersucht haben und in denen Eisen, selbst unwirksam, eine hydrierungsverstärkende Wirkung auf das Nickel hat. Röntgenographisch sind die Legierungen amorph.

d) *Homogene Oxydsysteme.* Hier sind die ferritischen Spinelle der Zusammensetzung $Me^{II}Fe_2^{III}O_4$ von Interesse, die von G.-M. SCHWAB und Mitarbeitern²⁹ auf ihre katalytische Wirkung hin untersucht wurden. Die Frage war, ob zwei solche Spinelle, die beide Elektronenüberschußleiter sind, sich also nicht im Halbleitungsmechanismus unterscheiden, hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung verschieden sind, wenn die Struktur verschieden ist (normale und inverse Spinelle). Es zeigte sich, daß das der Fall ist. Nämlich bei einer Reaktion, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt einen Übergang von Elektronen in den Katalysator hinein verlangt ($2CO + O_2$), wirken die Fe^{III} -Ionen in oktaedrischer Koordination katalytisch, bei einer Elektronen entziehenden Reaktion dagegen (H_2O_2 , siehe weiter unten) die Fe^{II} -Ionen, die infolge der thermischen Fehlordnung vorwiegend auf tetraedrischen Plätzen entstehen. Die Befunde sind von allgemeinerer Bedeutung für die Beziehungen zwischen Elektronenstruktur und Katalyse bei nichtmetallischen Katalysatoren. W. HAUFFE³⁰ hat weitere Beispiele dafür beigebracht, daß nicht, wie bei Metallen, einfach die Elektronenüberschuß- oder -defektbilanz, sondern das Zusammenspiel von quasifreien Elektronen und Defekten von Belang ist.

Eine wichtige praktische Verwendung der katalytischen Wirkung von Spinellen bei der Sauerstoffübertragung ist K. KORDESCI und A. MARKO³¹ gelungen, indem sie aus spinellhaltiger Kohle eine reversible Sauerstoffelektrode beachtlicher Polarisationskapazität aufbauen konnten, die in luftdepolarisierten Trockenelementen oder zur Sauerstoffbestimmung verwendbar ist und auch

für das alte Problem der Brennstoffkette von Bedeutung sein dürfte.

e) *Metall-Legierungen.* Über Legierungskatalyse liegt ein zusammenfassender Bericht von G. RIENÄCKER³² vor, der allerdings nicht alle neueren Fortschritte berücksichtigt. Dies ist nämlich das Gebiet, auf dem die Mischkatalysatorforschung bisher wohl die weitestgehenden Einblicke in das Wesen der Kontaktaktivierung ermöglicht hat. In unserem Bericht¹ ist schon mitgeteilt worden, daß nach Untersuchungen von SCHWAB bei einer Reaktion, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt Elektronen in den Katalysator einbringt, wie dies die Hydrierung und Dehydrierung ist, die unbesetzten Niveaus im Leitfähigkeitsband des Metalls der eigentliche Katalysator sind. Von ELEY, REYNOLDS und andern³³ sind diese Befunde neuerdings in verschiedener Richtung sehr schön bestätigt und erweitert worden. Erweitert insofern, als nicht nur die unbesetzten Leitungsniveaus, sondern auch die unbesetzten d-Niveaus der Atomrümpfe der Übergangselemente dieselbe Wirkung ausüben. So wird z. B. die Ameisensäure- oder Methanoldehydrierung oder die Parawasserstoffumwandlung an Nickel oder Palladium in dem Maße gehemmt, wie durch Einlegieren von Kupfer die d-Lücken geschlossen werden. Ferner konnte auch der umgekehrte Effekt erstmals nachgewiesen werden, daß für Reaktionen, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt Elektronen aus dem Katalysator entnimmt, wie dies bei der Hydroperoxydzersetzung nach älteren Erfahrungen der Fall sein muß, eine verminderte Besetzung des Leitfähigkeitsbandes nicht günstig, sondern hemmend wirkt.

Es ergibt sich so bei weiterer Arbeit wohl die Aussicht, Reaktionen allgemein in Elektronen spendende und erheischende zu klassifizieren und so in Verbindung mit Kenntnissen über die Elektronenstruktur der Festkörper dem Ziel näher zu kommen, Katalysatoren *a priori* zu wählen.

Schluß

Es darf wohl gesagt werden, daß der Fortschritt der Katalyse-Forschung in der Berichtsperiode normal gewesen ist, und schon die wenigen hier zufällig herausgegriffenen Beispiele dürften gezeigt haben, daß das «Rätsel der Katalyse» allmählich zu einer beherrschbaren Erscheinung wird. Das «Rätselhafte» liegt ja nicht in der Katalyse an sich, sondern an dem Zusammentreffen einer Mehrzahl von Faktoren, die den verschiedensten Gebieten angehören – Reaktionskinetik, Metallkunde, Halbleitung, Strukturforschung, Molekelbau usw. – und nicht immer in derselben Weise zusammentreffen. In dieser Vielfalt ähnelt die Katalytik mehr als zufällig der Biochemie und hat wie diese die Aufgabe, durch Kombination von Experiment und Theorie das Dickicht langsam zu entwirren.

²⁸ G. RIENÄCKER und I. MAASS, Wiss. Z. Univ. Rostock 1, 33 (1952).

²⁹ G.-M. SCHWAB et al., Verh. Konf. Solid Surf. Lake Geneva 1952.

³⁰ W. HAUFFE, Z. physik. Chem. 201, 223 (1953).

³¹ K. KORDESCI und A. MARKO, Österr. Chem.-Ztg. 1951, 52; Mikrochemie 36/37, 420 (1950).

³² G. RIENÄCKER, Chem. Techn. 2, 1 (1950).

³³ ELEY, COUPERS, REYNOLDS et al., Disc. Faraday Soc. 8, 172 (1950).

Réactivité et stéréochimie en série cyclohexanique*

Par MAX MOUSSERON

Professeur à la Faculté des Sciences

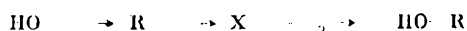
Directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Montpellier

La détermination absolue de la configuration stéréochimique doit être appréciée par la loi de symétrie de PASTEUR ; cependant les déterminations physiques telles que infra-rouge, moment dipolaire, indice de réfraction... sont encore capables de nous apporter des éléments sur les formes spatiales.

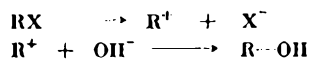
Nous avons envisagé durant ces toutes dernières années au laboratoire un certain nombre de réactions qui nous ont permis de les étudier plus profondément en fonction de la stéréochimie.

Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés dans le cas de réaction de remplacements nucléophiliques.

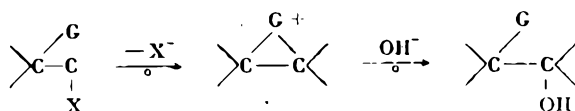
1° Mécanismes bimoléculaires en une seule étape avec inversion de WALDEN.



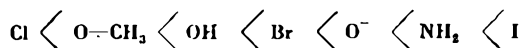
2° Mécanismes monomoléculaires $\text{S}_{\text{N}}1$ intervenant par au moins deux étapes ; celle déterminant la vitesse est l'ionisation avec formation d'un carbonium.



3° Mécanisme de participation, lorsqu'il se trouve au voisinage du carbone supportant l'élément à éliminer un groupement à électrons non partagés tels que O, N, S ; celui-ci joue vis-à-vis du carbone qui tend à se désaturer un rôle de protection, la réaction procède alors en deux étapes et par double inversion.



Des travaux cinétiques ont permis l'établissement d'une *driving force* parfaitement insensible à la nature du solvant et du groupe éliminé ; elle varie principalement avec la nature du groupe voisin :



Il est à noter que les produits trans procèdent par un mécanisme en une seule étape de fermeture du cycle tandis que les produits cis interviennent vraisemblablement par un mécanisme par ion carbonium, la position cis du groupe voisin ne pouvant pas donner un intermédiaire cyclique avec inversion de configuration, étant donné la tension prohibitive de ce cycle.

Il semble dès lors possible de trouver des réactions différentes pour les stéréoisomères cis et trans 1.2 cyclohexaniques étant donné la forme différente des ions transitoires.

* Résumé de la conférence faite devant l'Association des Chimistes de Genève le 6 mars 1953.

Nous adopterons l'ordre suivant.

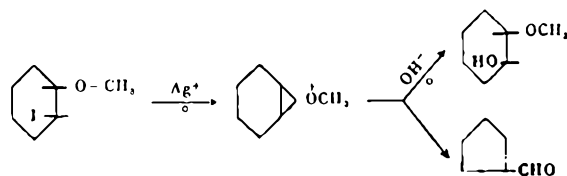
- Déshalogénéation argentique des halogéno-2 alcoxy cyclohexanes stéréoisomères.
- Déshalogénéation argentique des halogéno-1 alcoxy-2 cyclohexane cis et trans.
- Action des bases sur les halogéno-1 alcoxy-2 cyclohexanes trans.
- Déshydratation des méthoxy-2 cyclohexanols cis et trans.
- Pyrolyse des hydroxy-2 triméthyl cyclohexyl ammonium cis et trans.
- Réactions différentielles des méthyl-1 dihalogéno-1.2 cyclohexanes cis et trans. Déshalogénéation par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ des méthyl-1 dihalogéno-1.2 cyclohexanes.
- Action des bases sur les méthyl-1 dihalogéno-1.2 cyclohexanes.
- Déshalogénéation des chloramines cis et trans.
- Hétérocyclisation dans la série des amino-alcools.

Déshalogénéation par NO_3Ag en solution aqueuse des halogéno-1 alcoxy-2 cyclohexane cis ou trans

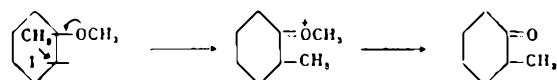
La réaction de déshalogénéation par l'ion Ag^+ est généralement considérée comme procédant par un mécanisme monomoléculaire. Pour INGOLD et son école, l'ion argent en présence de solvants hydroxylés posséderait une action spécifique ; des mesures cinétiques montrent que lors de l'élimination de l'halogène, la liaison $\text{C} \cdot \text{X}$ est encore affaiblie par l'adsorption de $\text{R} \cdot \text{X}$ sur la surface polaire de XAg déjà formé.

Dans le cas de l'iodo-1 méthoxy-2 cyclohexane trans, la déshalogénéation conduit au méthoxy-2 cyclohexanol trans et au méthylalicyclopentane ; le plissement du cycle en C_5 correspond à une accumulation électronique, permettant la rupture du cycle et facilitant la régression cyclique. La formation de l'alcool trans est due à un mécanisme de substitution nucléophile avec double inversion ou l'oxonium réagit avec les ions OH^- du milieu.

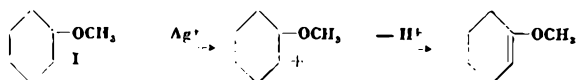
La régression et la substitution peuvent être considérées comme deux réactions acido-basiques, ou un oxonium commun est saturé compétitivement par la basicité même du cycle, et par celle du milieu.



La déshalogénéation argentique de l'iodo-2 méthoxy cyclohexane trans conduit à la méthyl-2 cyclohexanone, faisant intervenir la cis-migration du groupe méthyle; le groupe voisin OCH_3 en trans n'intervient pas pour donner une forme pontale mais tend à stabiliser le carbonium formé après la migration de CH_3 :



Dans les mêmes conditions le cis iodo-2 méthoxy cyclohexane conduit à la cyclohexanone par l'intermédiaire d'un ion carbonium et suivant une trans-élimination.



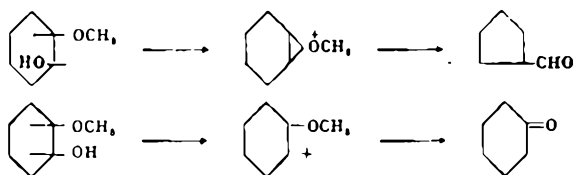
Déshalogénéation par la diméthyl amine de l'iodo-2 méthoxy cyclohexane trans

En présence du groupe voisin OCH_3 en trans, l'attaque *back side* de l'halogène conduisant à la substitution avec inversion de WALDEN est gênée; dans ces conditions c'est une trans-élimination due au carbanion créé en α de l'halogène qui se produit, formant le méthoxy-2 cyclohexène.

C'est là une différence essentielle de comportement entre les composés halogéno-2 alcoylés et halogéno-2 hydroxylés, ces derniers donnant les époxydes.

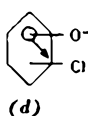
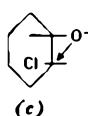
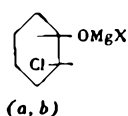
Déshydratation des alcoxy cyclanols-1.2 cis et trans

Par SO_4H_2 concentré agissant comme acide de LEWIS nous avons obtenu, suivant un mécanisme comparable à celui indiqué pour les dérivés halogénés:



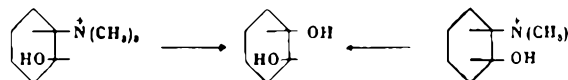
Le processus ionique de trans élimination est à l'opposé de la réaction de pyrolyse des acétates qui procède par liaison hydrogène et par cis-élimination.

La déshalogénéation magnésienne des chloro-2 cyclohexanols cis et trans peut également s'expliquer en considérant le magnésien du dérivé trans où $-\text{MgX}$ encore acide fixe des électrons: le magnésien n'est stable que sous la forme (b) solvaté par les molécules d'éther. Le phénomène de la fusion provoquant le départ de l'éther donne naissance à la base forte (c) pour le dérivé trans et à la base forte (d) pour le dérivé cis conduisant à la cyclohexanone.



L'époxyde formé en (c) peut en présence de MgXCl se réarranger en méthylal cyclopentane, rappelant l'isomérisation de l'époxyde sur l'alumine ou d'autres acides.

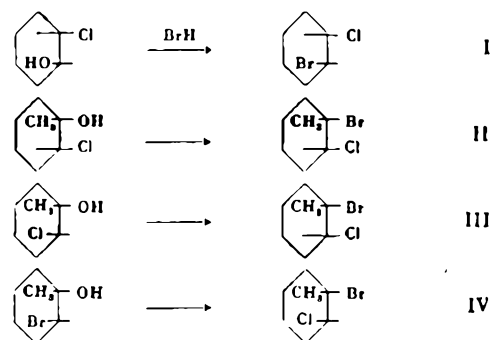
La décomposition des iodures d'ammonium quaternaires à chaud par l'hydroxyde d'argent peut être envisagée ainsi:



Participation de Br^- et Cl^-

Les travaux de WINSTEIN ont mis en évidence la participation de Br^- dans l'action de l'acide bromhydrique sur les bromhydrines bissecondaires du butane et du cyclohexane.

Les résultats que nous-mêmes avons obtenus sont les suivants:



La non réactivité de la chlorhydrine cis avec BrH est compatible avec le fait que les réactions bimoléculaires sont généralement lentes et défavorisées en série cyclohexanique. Dans II, le méthyle stabilisant le carbonium formé par hyperconjugaison permet la réaction. La différence de comportement entre III et IV indique en outre une influence de l'halogène voisin. Il semble tout d'abord que l'existence transitoire d'un ion chloronium doive être rejetée: diverses études cinétiques ont établi la non-participation du chlore voisin. Le cas des bromhydrines est entièrement différent: la «driving force» plus élevée du brome, sa plus grande polarisabilité permettent à l'ion bromonium de se former aisément comme l'indique également la grande différence dans les vitesses de réaction de chlorhydrines et des bromhydrines.

Deux tendances s'opposent: formation d'un halogénium cyclique (V) ou intervention d'un ion carbonium (VI).

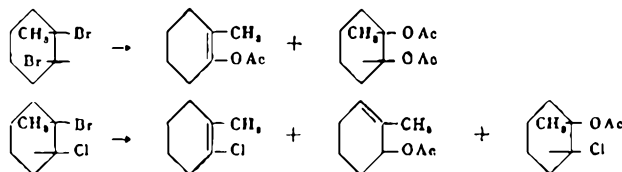


Lorsque l'halogène voisin a un pouvoir nucléophile suffisant (Br) il est susceptible de contrebalancer l'effet du méthyle; la participation du brome voisin explique la rétention de configuration dans la réaction IV. Par contre les deux méthylchlorhydrines cis et trans, par le

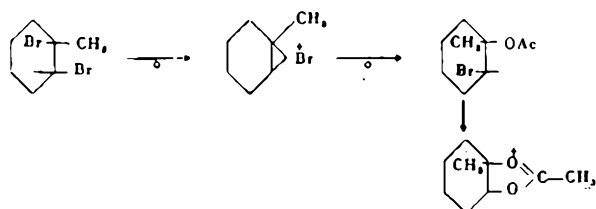
même carbonium transitoire, conduisent à un dérivé dihalogéné identique dont la configuration cis est cette fois régie par le groupe méthyle.

Déshalogénation par l'acétate d'argent

La déshalogénation a été pratiquée par l'acétate d'argent sec dans l'acide acétique glacial, les résultats suivants sont obtenus :

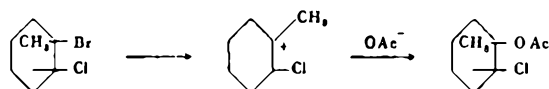


Dans le cas du dérivé dibromé trans il semble que la première phase de la réaction conduise à un ion acétoxy, formé avec trois inversions de WALDEN successives, et qui subit une réattaque par l'ion OAc^- .



En présence du méthyle, il est nécessaire d'invoquer des formes de résonance qui orientent la réaction vers un diacétate de structure cis ; quant à la méthyl-2 cyclohexanone elle correspond à une trans-élimination.

Dans le cas des méthyl dihalogénocyclohexanes cis, la participation du groupement voisin étant rendu impossible, le seul mécanisme est la formation du carbonium correspondant à la suite des réactions :



On voit donc la différence essentielle qui existe dans la réactivité de l'acétate d'argent sur les dérivés cis et trans.

L'action de la diméthylamine et des bases sur les méthyl-1 dihalogéno-1.2 cyclohexanes a été envisagée.

Quelle que soit la configuration spatiale du dérivé halogéné, la première étape de la réaction semble être une élimination E_2 de l'halogène tertiaire. Dans le cas du dérivé trans la trans-élimination ne peut s'effectuer qu'avec un hydrogène en position 6. Dans le cas de l'isomère cis, l'attaque de B^- peut s'effectuer simultanément en 2 produisant le chloro-cyclène vinylique et en 6 donnant un chlorocyclène allylique substituable.

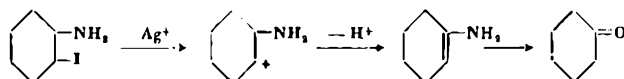
Déshalogénation des halogéno-2 amines

a) Déshalogénation argentique

L'amino-1 iodo-2 cyclohexane trans conduit à la réaction suivante :

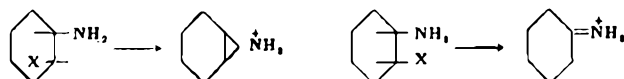


Quant au dérivé cis on observe après déshalogénation par Ag^+ la formation de cyclohexanone.



b) Déshalogénation hydrique

Le chloro-2 amino-1 cyclohexane cis soumis à l'action de l'eau à 100° donne naissance à la cyclohexanone, alors que dans les mêmes conditions la chlorhydrine cis reste inaltérée ; la chloramine trans conduit au méthylal cyclopentane. En raison du fort pouvoir nucléophilique de NH_2 il est probable que les chloramines cis ou trans tendent à une forme ionique :



Le groupement O^- n'apparaît à partir du chloro-2 cyclohexanol cis qu'en milieu fortement basique et ne saurait exister dans le cas de la déshalogénation hydrique expliquant la stabilité de la chlorhydrine cis.

Les cas du chloro-2 N-diméthylamino-1 cyclohexane cis qui reste inattaqué lorsqu'il est soumis à l'hydrolyse permet de penser que la faible basicité de l'amine tertiaire est responsable du manque de réactivité de la chloramine correspondante. La déshalogénation argentique peut s'effectuer alors que la déshalogénation hydrique nécessitant à côté des forces de solvation un apport nucléophilique du groupe voisin (le détachement d'un hydride dans le cas des chloramines cis) ne peut se produire en raison de la basicité trop faible de $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Au contraire le départ d'un proton dans la trans-élimination de la déshalogénation argentique peut exister.

Réactions d'hétérocyclisation

Nous avons montré l'importance essentielle de la stéréochimie dans les réactions de participation avec inversion de WALDEN et où les composés trans montrent une meilleure réactivité en raison de leur structure plus favorable à l'attaque par l'arrière du carbone tétraédrique.

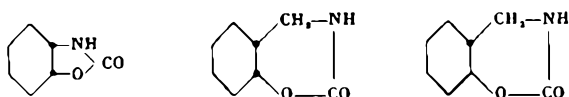
C'est ainsi que le mécanisme adopté dans la formation d'oxazolines cis à partir d'amino-2 cyclanols trans par cyclisation interne des dérivés N-benzoylés indique la participation de groupe voisin. En opposition avec cette réaction il a été montré que les amino-2 cyclanols cis et trans réagissent avec l'imino-benzoate d'éthyle en donnant des oxazolines respectivement cis et trans avec rétention de configuration. Le mécanisme de ces réactions est essentiellement différent.

Nous avons étudié l'action de l'urée à 200° sur divers amino-alcools-1.2 ; elle est comparables à l'action de l'imino-benzoate d'éthyle.

Dans ces réactions, la stéréochimie joue un rôle important défavorisant les produits de configuration trans lorsqu'une trop forte tension est apportée à la formation de l'hétérocycle.

Il a été envisagé des condensations avec l'urée, le phosgène, et il a été montré que l'hétérocyclisation était plus facilement réalisable dans le cas de l'(amino-méthyl)-2 cyclohexanol que dans le cas de l'amino-2 cyclohexanol trans.

De même l'hétérocycle se forme avec beaucoup plus de facilité avec les amino-cyclohexanols cis ce qui permet de différencier la stéréochimie de ces deux composés; c'est ainsi que les oxazolidones suivantes ont pu être préparées avec un bon rendement.



Nous observons une véritable hétérocyclisation avec addition des électrons de l'oxygène de l'hydroxyle sur le carbonyle, en deux étapes, sans inversion, car par ouverture de l'hétérocycle nous retrouvons l'amino-alcool stéréoisomère de départ.

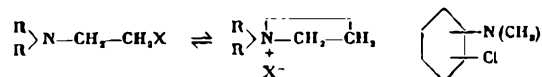
Dans le domaine applicatif de la chimie pharmaceutique des exemples sont nombreux d'activité physiologique redevables à la stéréochimie: chloromycétine, éphédrine, hexestrol, stilbestrol, acide doisyndolique, cantharidine, atropine, morphine...

Citons pour terminer des essais que nous avons fait sur des analogues cycliques stéréoisomères de l'acétylcholine.

Le dérivé trans a une action 500 fois plus faible que

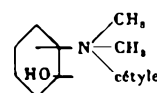
l'acétylcholine, peut être en raison de la participation trop aisée apportée par le groupe acétoxy à la décomposition de l'ammonium quaternaire.

Nous avons préparé quelques antagonistes de l'adrénaline du type dibénamine, ces composés fonctionnent sous une forme iminium:



Le composé alicyclique cis correspondant est faiblement actif; pouvons-nous dire que la fonction amine tertiaire trop faible pour provoquer le détachement de l'hydride nécessaire à la formation d'une forme ionique réactive est responsable?

Nous avons également préparé des ammoniums quaternaires cyclohexaniques portant des substitutions diverses; tout particulièrement le dérivé:



le dérivé trans possède une activité au moins égale à celle des produits déjà connus dans ce groupe; le dérivé cis ayant une activité 20% plus élevée que son stéréoisomère.

M. MOUSSERON, M^{me} MOUSSERON-CANET et R. JACQUIER, *Influence de quelques groupes voisins sur les réactions de substitution et d'élimination en série alicyclique*, Ann. Chim. 1953, 5.

M. MOUSSERON, R. JACQUIER et M^{me} MOUSSERON-CANET, *Recherches en série alicyclique - Influence du groupement méthyle sur certaines réactions en série cyclohexanique*, Bull. Soc. Chim. France 1953, sous presse.

M. MOUSSERON, F. WINTERNITZ et M^{me} MOUSSERON-CANET, *Recherches en série alicyclique - Quelques réactions d'hétérocyclisation*, Bull. Soc. Chim. France 1953, sous presse.

Chronique Chronik Cronaca

P.-D. Dr. A. BÜRGIN, Bern, Vorsteher der Interkantonalen Arzneimittel-Prüfungsanstalt, wurde zum Honorarprofessor mit einem Lehrauftrag für Molekularanalyse organischer Stoffe an der Universität Bern befördert.

Die «Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken» (VCT) hielt am ersten Mustermessessamstag, den 11. April 1953, in Basel ihre 6. ordentliche Generalversammlung ab. Protokoll, Jahresbericht und Jahresrechnung wurden einstimmig genehmigt und verdankt. Mit Interesse nahm die Versammlung zur Kenntnis, daß die Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes kürzlich die Errichtung eines Berufsregisters für Chemiker beschlossen hat und die Schweizerische Chemiker-Kammer mit der Durchführung dieses Beschlusses betraut worden ist. Mit großer Genugtuung wurde der Bericht über den erfolgreichen Verlauf der Vorbereitungen für den Bau eines neuen Chemiegebäudes am Technikum Burgdorf entgegengenommen. Die Versammlung erwartet, daß der Große Rat des Kantons Bern noch in der diesjährigen Mai-Session die notwendigen Kredite bewilligt und daß die Bauarbeiten hierauf ohne Zeitverlust begonnen werden. Dem Präsidenten des Initiativkomitees zur Beschaffung von privaten Mitteln

für diesen Neubau, Herrn Dr. H. STAUFFER in Burgdorf, wurde von der Versammlung spontan der Dank der Technikumschemikerschaft für seine vorbildliche und initiative Geschäftsführung ausgesprochen. Mit der Orientierung über die vom 14. bis 17. Mai 1953 stattfindende Exkursion nach Frankfurt am Main zur Besichtigung der Hoechst Farbwerke fand der geschäftliche Teil der Tagung seinen Abschluß.

Im Photographischen Kolloquium, veranstaltet vom Photographischen Institut der ETH, werden im Sommersemester 1953 noch die folgenden Themen behandelt (wie bisher im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25, jeweils um 17.15 Uhr): Donnerstag, den 28. Mai 1953: Dr. H. STÄGER (Zürich), *Photographische Werkstoffprüfung mit künstlich radioaktiven Isotopen*. - Donnerstag, den 11. Juni 1953: Dr. F. KOREF (Aarau), *Über die Wolframglühlampe als Lichtquelle für Allgemeinbeleuchtung und spezielle, besonders photographische Anwendungen*. - Donnerstag, den 25. Juni 1953: Prof. Dr. ERICA CREMER (Universität Innsbruck), *In memoriam Max Bodenstein: Die Chlor-Knallgasreaktion*. - Donnerstag, den 9. Juli 1953: K. PEISTER (Photographisches Institut der ETH), *Über einige neue photographische Geräte und Verfahren (mit Demonstrationen)*.

Die Internationale Kölner Messe veranstaltet vom 30. August bis 1. September eine Haushalt- und Eisenwarenmesse und vom 13. September bis 15. September eine Textil- und Bekleidungsmesse. Der Zutritt zur Messe ist nur Wiederverkäufern mit einem Ausweis gestattet, so daß das Schpublikum ferngehalten wird. Auskunft: Messe- und Ausstellungs-Ges. m. b. H., Köln, Köln-Deutz, Messeplatz, Telefon 6751.

Die Leipziger Messe 1953 findet vom 30. August bis 9. September als Technische und Mustermesse statt. Auskunft: Leipziger Messeamt A.ö.R., Leipzig C 1, Postfach 329.

Die nächste Internationale Frankfurter Messe findet vom 6. bis 10. September 1953 statt. Auskunft: Messe- und Ausstellungs-Ges. m. b. H., Frankfurt am Main, Platz der Republik, Telefon 70081.

Mit der dritten Bearbeitung der Dechema-Werkstofftabelle wurde, wie die DECIEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main, mitteilt, begonnen. Nicht we-

niger als rund hundert Werkstoffe, die für das chemische Apparatewesen von Bedeutung sind, werden Berücksichtigung finden. Auf einzelnen Blättern wird die Beständigkeit dieser Werkstoffe gegenüber 850 angreifenden Mitteln behandelt. Besondere Erfahrungen werden durch Anmerkungen mitgeteilt. Die soeben erschienene Ankündigung der dritten Bearbeitung der Dechema-Werkstofftabelle (16 Seiten, A 4) vermittelt ein anschauliches Bild. (Diese Ankündigung ist kostenlos bei der DECIEMA, Frankfurt am Main 13, zu erhalten.) Die ersten 50–100 Blätter der Dechema-Werkstofftabelle werden etwa Mai/Juni 1953 erscheinen. Für die Bearbeitung des Gesamtwerkes sind etwa zwei Jahre in Aussicht genommen. Der Unkostenbeitrag pro Blatt beträgt DM –.30 (Dechema-Mitglieder DM –.24). Dem Ziel der DECIEMA entsprechend, die planvolle Gemeinschaftsarbeit zwischen Chemiker und Ingenieur zu fördern, können Erfahrungen, die geeignet sind, in der Dechema-Werkstofftabelle berücksichtigt zu werden, der DECIEMA, Frankfurt am Main 13, mitgeteilt werden.

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

Protokoll der Generalversammlung

vom Sonntag, den 22. März 1953,
im Kongreßhaus Zürich

Vorsitz: Dr. A. FERRERO, später Dr. E. ZIEGLER

Nach der Begrüßung der anwesenden Mitglieder und Bekanntgabe einiger Entschuldigungen stellt der Vorsitzende fest, daß die Einladung zur Generalversammlung am 11. März 1953, d. h. innert der statutarischen Frist, an die Mitglieder versandt worden ist.

Aus einem Votum von Herrn Dr. CH. SCHWEIZER und einem Briefe der Firma H. R. Sauerländer & Co., welcher verlesen wird, ergibt sich, daß zufolge eines technischen Versehens der Firma Sauerländer den beiden Ehrenmitgliedern des Verbandes die Einladung zur Generalversammlung leider erst einige Tage später zugesandt wurde. Nach hierüber gewalteter Diskussion beschließt die Versammlung, die Einladung zur Generalversammlung sei trotzdem als ordnungsgemäß erfolgt zu betrachten und die ordentliche Generalversammlung in der vorgesehenen Weise durchzuführen.

Als Stimmenzähler werden gewählt die Herren A. LEUENBERGER, dipl. chem., Dr. HANS KELLER und Dr. H. R. RÜEGGER.

Damit wird zur Abwicklung der Traktandenliste geschritten:

1. Protokoll der Generalversammlung 1952

Das in Nr. 4/1952 der Chimia publizierte Protokoll der Generalversammlung vom 23. Februar 1952 wird diskussionslos genehmigt.

2. Präsidialbericht 1952

Der den Mitgliedern als Beilage zur Chimia Nr. 3/1953 zugestellte Präsidialbericht wird diskussionslos genehmigt.

3. Bericht des Präsidenten der Schweizerischen Chemiker-Kammer über das Jahr 1952

Auch dieser, den Mitgliedern als Beilage zur Chimia Nr. 3/1953 zugestellte Bericht wird diskussionslos genehmigt.

4. Jahresrechnung 1952

Die Jahresrechnung 1952 ist den Mitgliedern mit der Einladung zur Generalversammlung zugestellt worden. Auf Antrag der beiden Rechnungsrevisoren, Herren Dr. E. JAAG und E. STILLI, deren Revisionsbericht von Herrn Dr. JAAG verlesen wird, genehmigt die Versammlung einstimmig die Jahresrechnung 1952 unter Verdankung an den Kassier, Herrn W. BUNNI, dipl. chem.

5. Bericht über die Chimia pro 1952

Zufolge Auslandsabwesenheit des Redaktors, Herrn Prof. Dr. H. MOHLER, liegt ein solcher Bericht nicht vor.

Das Fehlen von Verbandsmitteilungen in letzter Zeit wird von einigen Mitgliedern bedauert. Der Vorsitzende teilt mit, daß in Zukunft wieder mehr berichtet werden soll.

6. Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1952

Dieser, den Mitgliedern gleichfalls als Beilage zur Chimia Nr. 3/1953 zugestellte Bericht wird diskussionslos genehmigt.

7. Wahlen

a) des Vorstandes

Im Verlaufe einer hierüber einleitend geführten Diskussion werden als **Präsident** für die nächste Amtsperiode vorgeschlagen die Herren Dr. A. FERRERO, Dr. E. ZIEGLER und Prof. Dr. H. MOHLER.

Die Wahl, während welcher Herr Dr. M. LÜTHI vorübergehend den Vorsitz übernimmt und die Herren Dr. A. FERRERO und Dr. E. ZIEGLER sich in den Ausstand begeben, erfolgt in geheimer Abstimmung.

Gewählt ist mit zwei Dritteln der anwesenden und abgegebenen Stimmen Herr Dr. E. ZIEGLER, Direktor, Kemptthal, welcher die Annahme der Wahl erklärt und den Vorsitz der Versammlung übernimmt.

Nachdem Herr Dr. CH. SCHWEIZER erklärt hat, eine Wiederwahl als Mitglied des Vorstandes nicht mehr anzunehmen, wird die langjährige Tätigkeit dieses Ehrenmitgliedes im Namen des Verbandes verdankt.

Zunächst werden folgende bisherige Mitglieder des Vorstandes *in globo* mit Akklamation wiedergewählt:

Herr Dr. A. FERRERO, Genf,
Herr W. BURRI, dipl. chem., Luzern,
Herr Dr. M. LÜTHI, Burgdorf,
Herr F. BARFUSS, dipl. chem., Basel.

Als neue Mitglieder des Vorstandes werden hierauf gewählt:

Herr P. KOLLER, dipl. chem., St. Gallen,
Herr Dr. H. AMMANN, P.-D. ETH, Fribourg.

b) von acht Mitgliedern
der Schweizerischen Chemiker-Kammer

Die von der Generalversammlung gewählten, bisherigen Mitglieder der Schweizerischen Chemiker-Kammer:

Herr Dr. K. FREY, Birmingen,
Herr Dr. R. GUNST, Basel,
Herrn Prof. Dr. R. SIGNER, Bern/Gümligen,
Herr Dr. E. ZIEGLER, Direktor, Kempthal,
Herr P. BÜHLER, dipl. chem., Thun,
Herr W. EDINGER, dipl. chem., Aarau,
Herr Ed. HAFNER, dipl. chem., Attisholz,
Herr A. SCHWEIZER, dipl. chem., Muttensz,

werden von der Versammlung *in globo* mit Akklamation wiedergewählt.

c) der Rechnungsrevisoren

Nachdem Herr Dr. E. JAAG den Rücktritt als Rechnungsrevisor erklärt hat, werden als Rechnungsrevisoren die Herren E. STILLI, Basel (bisher) und Dr. F. KUTTER, Zürich (neu), gewählt.

8. Berufsregister

Nach einleitenden Erklärungen des Vorsitzenden faßt die Generalversammlung auf Antrag der Schweizerischen Chemiker-Kammer folgenden Beschluß:

Schweizerisches Chemiker-Register

Die Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 22. März 1953 in Zürich beschließt die Errichtung eines Schweizerischen Chemiker-Registers.

I. Zweck. Zweck des Schweizerischen Chemiker-Registers ist die Schaffung einer allgemeinen Berufsordnung und die Förderung der beruflichen Interessen des Chemikerstandes in der Schweiz.

II. Register. Das Schweizerische Chemiker-Register wird unterteilt in: a) ein Verzeichnis der Hochschulchemiker und ihnen gleichgestellter Chemiker; b) ein Verzeichnis der Technikums-Chemiker und ihnen gleichgestellter Chemiker.

III. Organisation. Die Errichtung und Führung des Schweizerischen Chemiker-Registers wird durch die Schweizerische Chemiker-Kammer geregelt.

IV. Eintragung. In das Register werden auf Gesuch hin diejenigen Bewerber eingetragen, welche sich durch Bildungsgang, erfolgreiche Praxis und persönliche Qualifikationen über ihre

berufliche Eignung als Chemiker ausgewiesen haben. – Die Zulassungsbedingungen für die Eintragung werden von der Schweizerischen Chemiker-Kammer festgesetzt. Die im Schweizerischen Chemiker-Register eingetragenen Chemiker haben das Recht, auf diese Eintragung hinzuweisen. – Bei Vorliegen wichtiger Gründe kann die Eintragung annulliert werden.

V. Gebühren. Für die Prüfung der Gesuche um Eintragung in das Schweizerische Chemiker-Register sowie für allfällige, besondere Zulassungsprüfungen der Bewerber können Gebühren erhoben werden, welche von der Schweizerischen Chemiker-Kammer festzusetzen sind. – Für Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes werden Ermäßigungen auf diesen Gebühren gewährt.

9. Budget und Jahresbeitrag

Das vom Kassier, Herrn W. BURRI, dipl. chem., vorgelegte Budget wird genehmigt und die Mitgliederbeiträge für 1954 in der gleichen Weise festgesetzt wie für das Jahr 1953, 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.

10. Verschiedenes

Herr Dr. A. FERRERO weist darauf hin, daß vom 18. bis 29. Juni 1953 in Paris der zweite Salon de la Chimie und in deren Rahmen der 26. Congrès International de Chimie Industrielle vom 21. bis 27. Juni 1953 stattfindet. Bei dieser Gelegenheit soll die Gründung einer Europäischen Union für Chemische Technik stattfinden, an welcher mitzuwirken der Schweizerische Chemiker-Verband ebenfalls eingeladen worden ist.

Infolge vorgerückter Zeit muß auf die Anhörung des vorgeschienenen Referates über das Berufsbild des Chemikers verzichtet werden.

Zum Schluß spricht Herr F. BARFUSS, dipl. chem., unter Akklamation der Versammlung Herrn Vizepräsident Dr. A. FERRERO den speziellen Dank für die umsichtige Leitung des Verbandes während der Auslandsabwesenheit des Herrn Prof. Dr. H. MOHLER aus.

Damit ist die Versammlung um 18.40 Uhr geschlossen.

Der Protokollführer:

E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt

Neue Mitglieder

Hanitsch Erik, dipl. Chemiker, Le Fort, Begnins/Nyon
Lehmann Walter, cand. chem., Oberdorfstraße, Ersigen BE

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

**Vortragsveranstaltung über industrielle Stadtgasverwendung
an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
17.–18. März 1953**

Vorsitzender: A. V. ZEELEDER

H. W. GRÜNEGESS, Die industrielle Anwendung des Brennhärtens und der örtlichen Wärmebehandlung

Beim Brenn- oder Flammhärten hängt die erreichbare Härtetiefe ab: vom Härteverhalten des Stahles, von der Höhe der Härtetemperatur und von der Wärmeleistung des Brenners.

Es wurden in zwei getrennten Untersuchungen Härteproben mit verschiedenen Brennertypen und Brenngasen durchgeführt. Wachsender Anschlußwert hat Abkürzung der Härtezeit und Verringerung der Härtetiefe zur Folge. Die Abnahme der Härtezeit ist jedoch geringer als die Zunahme des Anschlußwertes, so daß der spezifische Energieverbrauch steigt. Der Schlitzbrenner hat den besten Wirkungsgrad, während bei den Büschel- und Lamellenbrennern dieser abfällt. Je nach Werkstück wird der eine oder andere Brenner größere Wirtschaftlichkeit ergeben. Die Härtezeiten sind für alle Brenngase wenig unterschiedlich, so daß sie auf die Gesamtarbeitszeit praktisch keinen Einfluß haben. Die Härtetiefe nimmt mit zunehmender Heizleistung ab und ist für alle Brenngase in der gleichen Größenordnung unter 2 mm. Für das Probestück wurde ein RBH-Stahl verwendet, der ein Schalenhärter ist, so daß die Ergebnisse auch für andere Werkstoffe Gültigkeit haben. Dies bestätigt, daß dem Stadtgas für das Brennhärten der Vorzug gegeben wird, indem es den Anforderungen in technischer wie in wirtschaftlicher Hinsicht voll nachkommt. Die Wirtschaftlichkeit und die Kosten verhielten sich bei den untersuchten Bedingungen für das Arbeiten mit Stadtgas Methan, Acetylen und Propan wie 1 : 1,25 : 2,1 : 3,25.

Für die Werkstoffauswahl beim Brennhärten kommt in Betracht, daß die maximal erreichbare Oberflächenhärte zunächst eine Funktion des C-Gehaltes ist (Maximum bei 0,6 % bis 0,7 % C, Minimum bei 0,35 % C). Bei größer werdenden Abmessungen, Verminderung der Härte, durch Erhöhung von Mn und Zulegierung von Cr, Mo, Ni werden trotzdem maximale Härtewerte bei großen Abmessungen erreicht. Die Ansprüche an Härte sollen dem Verwendungszweck des Werkstückes angepaßt und nicht zu hoch eingesetzt werden. Muß das gehärtete Werkstück bei 160–200°C angelassen werden, spielt die Einfluß an 2–3 Re Härte keine Rolle. Je nach Werkstück variiert die notwendige Härtetiefe. Sie beträgt im Minimum 1–2 mm. Die maximale Einhärtung ist vom Härteverhalten des Stahles abhängig. Der RBH-Stahl bietet Sicherheit gegen Durchhärtung kleiner Durchmesser. Für große Einhärtungen sind legierte Stähle vorzuziehen, deren Legierungsgehalt um so größer sein muß, je größer die Abmessung und die gewünschte Härtetiefe ist. Eng verknüpft mit der erreichbaren Härte ist die beim Vergüten erreichbare Kernfestigkeit. Je größer der Durchmesser, je höher die verlangte Kernfestigkeit, desto höher der Legierungsanteil. Dem Brennhärten kann zur Erhöhung der Kernfestigkeit ein Vergüten vorausgehen. Die Streckgrenze ist wichtig für die Festigkeitsberechnung. Die Kernfestigkeit eines Vergütungsstahles ist zweimal größer als diejenige eines Einsatzstahles, dadurch Einsparung an legierten Stählen, Verbilligung der Fertigung. Mit steigender Kernfestigkeit und C-Gehalt wird der Stahl schlechter bearbeitbar. Durch Erhöhung des Schwefels kann die Bearbeitbarkeit verbessert werden. Das Vergüten vor dem Härten und nach dem Schrumpfen hilft mit, den Härteverzug in tragbaren Grenzen zu halten. Die Kontrolle der Stähle (nach dem Stirnabschreckversuch von JOMINY) ermöglicht die Ausscheidung nicht geeigneter Stähle vor dem Brennhärten.

Durch Brennhärten erreicht man Einsparungen an Legierungsbestandteilen, Einsparung von Lagerwerkstoffen, Einsparung von Arbeitszeit und Energie sowie Steigerung der Lebensdauer.

R. PRÉVOT, Cémentation gazeuse et traitement thermique sous atmosphère

Les atmosphères utilisées en métallurgie peuvent se classer en deux grandes catégories: les atmosphères neutres, sans action sur le métal, dont le but principal est avant tout d'assurer sa protection; les atmosphères réactives, susceptibles de modifier la composition du métal traité. Dans les deux cas, on a examiné le problème en vue de l'application du gaz de ville.

En ce qui concerne les atmosphères neutres, après avoir passé en revue les équilibres susceptibles de se produire entre les gaz de combustion et l'acier pris comme métal-type, on a conclu que ces gaz ne permettaient pas la protection efficace du métal et qu'il fallait, en conséquence, modifier leur composition. Dans cet ordre d'idées, on a construit un appareil appelé «générateur d'atmosphère» comportant notamment un four étanche garni intérieurement de chicanes formant catalyseur, dans lequel on réalise la combustion du gaz en présence d'un défaut d'air. Les gaz produits sont ensuite privés d'une partie de leur vapeur d'eau avant d'être envoyés dans le four de traitement. Un brûleur-contrôleur, de conception spéciale, permet de connaître avec une bonne approximation, sans en faire l'analyse, la composition des gaz utilisés. On peut, moyennant l'emploi de ce générateur simple, résoudre 70 % au moins des problèmes de traitements thermiques sous atmosphère susceptibles d'être rencontrés en métallurgie.

Passant ensuite aux atmosphères réactives, on a envisagé la possibilité de réaliser la cémentation des aciers par le gaz de ville. Ce traitement thermo-chimique a pour but de modifier en surface la composition du métal considéré par diffusion de carbone, dans sa masse. On obtient ensuite, par trempe, une grande dureté en surface. Après avoir rapidement étudié les différentes méthodes actuellement appliquées pour effectuer la cémentation, on a conclu à l'utilisation possible du gaz de ville moyennant un traitement préalable convenable. Le procédé «Gaz de France», breveté en France, en Belgique, en Angleterre, en Suède, en Suisse et en Allemagne, permet de réaliser des cémentations rapides, sans modification du grain de l'acier et les pénétrations imposées par la nature des pièces traitées; de plus, une seule trempe est nécessaire après traitement. Cette nouvelle technique permet l'utilisation du gaz de ville seul. Elle ne nécessite aucun produit chimique complémentaire ni l'addition d'un autre gaz, contrairement aux procédés répandus principalement à l'étranger. De plus, elle permet la cémentation des aciers au nickel par suite de l'absence totale de soufre. Les appareils utilisés, aussi bien pour les atmosphères neutres que pour la cémentation, ont été conçus de telle sorte que leur emploi soit commode et facile, d'un prix d'achat relativement peu élevé, ne nécessitant pas leur surveillance par un personnel technique spécialisé. Ces considérations sont, à elles seules, susceptibles de donner au gaz une place de choix dans l'industrie métallurgique.

F. SCHUSTER, Neuzeitlicher Ofenbau, Steigerung der Wirtschaftlichkeit, neueste Erkenntnisse auf dem Gebiete der Strahlungsheizung

Konstruktion und Betrieb von gasbefeuerten Industrieöfen werden von zwei Eigenschaften des Wärmemittels bestimmt. Erstens handelt es sich um Brennstoffe, also physikalisch um Masse, die mit der Masse Luft durch die Öfen transportiert und als Masse Verbrennungsprodukt wieder abgeleitet werden

muß. Zweitens ermöglicht der gasförmige Aggregatzustand die Fähigkeit zu strömen und sich mit anderen Gasen, also auch der Verbrennungsluft, in jedem Mengenverhältnis vollkommen zu mischen. Im Rahmen der Gasarten nimmt das Gaswerkgas als ein Starkgas eine verbrennungstechnisch besonders günstige Stellung ein, und zwar dank seinem Wasserstoffgehalt, der nicht nur den gewichtsmäßigen Heizwert, sondern auch die anderen wichtigen Brenneigenschaften der technischen Mischgase günstig beeinflußt.

Groß ist die Zahl moderner Industrieofentypen, an die verschiedene Forderungen zur Erzielung der wirtschaftlichsten Betriebsverhältnisse gestellt werden. Die Brennstoffausnutzung im Ofen wird u. a. maßgeblich von den Wärmeverlusten an die Umgebung bestimmt. Vergleichende Berechnung für verschiedene Wandausbildung ergibt, daß zwar für dauerbetriebene Öfen eine schwere Bauart günstig ist, daß aber wechselbetriebene Öfen zweckmäßiger leicht gebaut werden. Für die Brennstoffausnutzung ist weiter wichtig, daß man sich möglichst nahe dem Brennstoff-Luft-Gemisch für luftsatte Verbrennung befindet, weil dort der feuerungstechnische Wirkungsgrad am höchsten liegt. Der Einstellung auf dieses Mischungsverhältnis kann man sich mit Gas am weitesten nähern. Die gasförmigen Brennstoffe bieten ferner die Möglichkeit, bei Abgastemperaturen von etwa 600° an in technisch günstiger Weise Wärme zur Vorwärmung von Luft und gegebenenfalls Gas mit Hilfe von Regeneratoren oder noch besser Rekuperatoren zurückzugewinnen. Der Wärmeübergang im Ofen wird von der Temperaturdifferenz zwischen wärmeabgebendem Medium und wärmeaufnehmendem Gut bestimmt. Dabei erfolgt die Wärmeübertragung selbst teils durch Konvektion, teils durch Strahlung. Die bei höheren Arbeitstemperaturen sich stärker auswirkende Strahlung setzt sich aus der Strahlung der Flamme (grau bei Leuchtflammen), der Strahlung von Kohlendioxyd und Wasserdampf (selektiv bei entleuchteten Flammen), der Eigenstrahlung der Ofenwand (grau oder selektiv) und der reflektierten Gewölbestrahlung (in ihrer Art gleich der empfangenen Strahlung) zusammen. Ein Sondergebiet der Strahlungsanwendung betrifft die Infrarotstrahlung, deren Hauptanwendungsgebiet im Nieder- und Mitteltemperaturgebiet der Wärmestrahlung liegt. Zur Unterstützung des Wärmeüberganges im Sinn einer Steigerung der Durchsatzleistung geht der moderne Ofenbau bei größeren Durchsätzen mehr und mehr zu kontinuierlich arbeitenden Öfen über, in denen das Wärmegut die verschiedenen Wärmezonen durchwandert. Bei großen Temperaturunterschieden und empfindlichem Material müssen dabei sehr große Transportgeschwindigkeiten eingehalten werden. Ein gegen Oxydation empfindliches Material wird in Schutzatmosphären durch Umwälzung oder mit Strahlrohren beheizt. Zu dem Thema Wirtschaftlichkeit werden noch Ofenvergleiche gebracht und die Grundlagen des Wärmemittelvergleichs für den Energieaufwand (kcal), den Mengenaufwand (kg, Nm³, kWh) und den Kostenaufwand (Fr., Rp.) entwickelt. Beim Kostenvergleich sind außerdem betriebliche oder fabrikatorische Vorteile des Gases zu berücksichtigen.

M. GLAUNER, *Automatische Temperatur- und Betriebssteuerung für gasbeheizte Öfen*

Die Technik der selbständigen Regelung erfordert den Einsatz von Apparaten, die unter den verschiedensten Bedingungen arbeiten. Die Anordnung und Reihenfolge, wie sie für eine automatische Gasfeuerung benötigt wird, wird in einem ersten Beispiel gezeigt. Dabei handelt es sich um eine vollautomatische Gas-Tauchbrenner-Anlage, wie sie in Amerika hauptsächlich zum Beheizen von Heizbädern benötigt wird. Will man die Bedienung nur auf die Betätigung eines Druckknopfes und Ein-

stellen der Solltemperatur beschränken, so muß alles selbsttätig geregelt werden. Dabei ist der Eigenart des Gases noch besonders Rechnung zu tragen. Man kann nicht nur die Energiezufuhr durch Temperaturfühler steuern, wie dies bei dem Elektroofen der Fall ist, sondern beim Gas muß noch die Menge, der Druck und die Heizwertschwankung mitberücksichtigt werden. Auch die Ofenatmosphäre und der Ofendruck müssen nebst dem Verhältnis von Gas und Luft konstant bleiben. Solche kombinierte Aufgaben von Temperatur- und Gemischregelung werden anhand von Beispielen erläutert, wobei alle Betriebsarten (hydraulisch, pneumatisch und elektrisch) berücksichtigt werden; denn in der Verwendung geht die Tendenz dahin, daß man die Vorteile der einzelnen Medien und Regler zu verbinden sucht.

Bei der Entwicklung der Temperaturregler ist festzustellen, daß in unseren Verhältnissen hauptsächlich Ausdehnungs- und elektrische Temperaturregler entwickelt werden, währenddem bei den Amerikanern elektronische Anzeige- und Registrierinstrumente bevorzugt werden. Als typisches Beispiel eines Ausdehnungstemperaturreglers gilt der «Amsler»-Regler mit einem Temperaturbereich von 200 bis +1000°C, der über den ganzen Bereich eine Genauigkeit von $\pm 0,5^\circ\text{C}$ aufweist. Der soeben herausgebrachte Fallbügelregler «Landis & Gyr» hat als Hauptmerkmal die Auftrennung der Schalt- und Meßkammer. Dadurch wird es möglich, Schaltleistungen bis 15 A / 250 V abzuschalten. Die AG. für Chemie-Apparate-Bau Zürich ist spezialisiert für pneumatische Regler und baut Regelgeräte für Druckluft, und zwar für alle Steuerungszwecke, bei denen die Umwandlung des Meßwertes in Druckluft möglich ist.

Um aber Gassteuerungen vollautomatisch arbeiten zu lassen, bedarf es neben den vorerwähnten Regelapparaten noch einer Zündungs- und Überwachungsapparatur. Dieselbe soll die Aufgabe übernehmen, die Anlage selbsttätig in Betrieb zu nehmen und bei Gas-, Luft- oder Stromausfall, unrichtiger Bedienung, Isolationsdefekten, Leitungsbrüchen usw. die Anlage auszuschalten und die Störung anzuzeigen. Solche Apparaturen sind zuerst in Amerika und erst nachträglich in der Schweiz entwickelt worden, und zwar von Landis & Gyr, wobei das vorerwähnte System auf der Ionisation und Leitfähigkeit der Flammengase aufgebaut ist. Die Apparatur kommt nur mit Glühlampen und Kondensatoren aus, hat also eine praktisch unbegrenzte Lebensdauer und muß weder überwacht noch ersetzt werden, denn die Apparatur überwacht sich selbst. Es ergibt sich daraus, daß tatsächlich sehr heikle Fälle mit solchen automatischen Steuerungen ausgerüstet werden können und zur besten Zufriedenheit arbeiten.

W. VON BERLEPSCH, *Die industrielle Anwendung der gasbeheizten Infrarotstrahler zum Trocknen und Heizen*

Die Infrarotstrahlung wurde physikalisch als elektromagnetische Wellenerscheinung charakterisiert, die als solche den optischen Gesetzen unterworfen ist. Infolge der geringen Quantenenergie sind die mit der Infrarotstrahlung erzielten Effekte hauptsächlich thermischer Natur. Die Begriffe der Emissions-, Absorptions-, Reflektions- und Durchlässigkeitspektren wurden erläutert. Als Strahlungserzeuger wurden fünf Strahlertypen, geordnet nach den Oberflächentemperaturen, besprochen. Die Behandlung der praktischen Anwendung für industrielle Fertigungsprozesse beschränkt sich auf Fragen der Aufheizung industrieller Güter, auf Trocknungs- und Aushärtungsprozesse, mit besonderer Berücksichtigung der modernen Kunststoffe. Es wurden prinzipielle Fragen des Trocknungsvorganges erwähnt und einige wirtschaftliche Fragen aufgeworfen. Die Möglichkeiten der Großraumheizung und verwandte Probleme wurden angeschnitten und das ganze besprochene Gebiet mit Beispielen aus der Praxis belegt.

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Methoden der organischen Chemie, Band VIII: Sauerstoffverbindungen III. 4. Auflage. Herausgegeben von E. MÜLLER. Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1952. Gebunden DM 98.—. — Den organischen Chemikern ist der «Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie» seit langem als Standardwerk bekannt. Seit dem Erscheinen der letzten (dritten) Auflage sind aber schon zwanzig Jahre verstrichen, und das Werk ist bei dem raschen zeitlichen Wandel, dem die organischen Methoden unterliegen, in vielen Teilen veraltet. — Mit dem vorliegenden Band VIII beginnen nun die «Methoden» in einer völlig neugestalteten Auflage herauszukommen. Als Herausgeber zeichnet Prof. E. MÜLLER, dem die Professoren O. BAYER, H. MEERWEIN und K. ZIEGLER zur Seite stehen. Das Gesamtwerk, welches 14 Bände zu je etwa 700 Seiten umfassen wird, soll in vier Jahren abgeschlossen werden. Die Bände I–III werden sich mit Laboratoriums- und analytischen Methoden und physikalischen Forschungsmethoden in der organischen Chemie befassen. Die Bände IV–XII behandeln allgemeine und spezielle Arbeitsverfahren der organischen Chemie. Den Natur- und Farbstoffen ist der Band XIII gewidmet. Das Werk schließt mit dem Registerband, der auch Hinweise auf die Benützung der Literatur und auf Nomenklaturfragen usw. einschließen soll. In das Handbuch sollen die wirklich brauchbaren Methoden aufgenommen werden, wobei nicht nur die Forschungsergebnisse der Hochschulinstitute, sondern auch die großen Erfahrungen von industriellen Forschungsstätten und die Patentliteratur berücksichtigt werden. — Der Rezensent hätte auf die kurze Schilderung der allgemeinen Anlage des Handbuches verzichtet, wenn ihm nicht der erste (VIII.) Band einen so vorzüglichen Eindruck gemacht hätte. Die ersten zwei Kapitel dieses Bandes befassen sich mit der Herstellung und den Umwandlungen von Peroxyden (Prof. CRIGEE) und der Bereitung und den Reaktionen monomerer Kohlensäurederivate, wie den Kohlensäureestern, Isocyanaten, Urethanen, Harnstoffen, Guanidinen usw. (Drs. PETERSEN und PIEPENBRINK). Es folgen in vier Kapiteln die Carbonsäuren und ihre funktionellen Derivate, wie Nitrile, Amide, Ester usw. (Drs. HENNECKA, KURTZ und Prof. OTT). Alle Kapitel sind von bekannten Spezialisten geschrieben worden; mit Ausnahme von Prof. CRIGEE und Prof. OTT stammen die Autoren aus der Industrie. Die einzelnen Beiträge zeichnen sich durch ihr hohes Niveau und ihre moderne und klare Abfassung (viele Strukturformeln, Abbildungen und Tabellen!) aus. Die zahlreichen, in Kleindruck eingestreuten Arbeitsvorschriften erübrigen einem ausgebildeten Organiker häufig das Nachschlagen der Originalabhandlungen. Die Literatur ist kritisch, aber objektiv und bis in das Jahr 1952 hinein berücksichtigt worden. — Der Verlag hat dem Band auch ein ansprechendes Äußeres gegeben: Druck und Papier sind gut. Wissenschaftliche Bücher kosten heute ja sehr viel. Der Preis des so reichhaltig ausgestatteten Bandes VIII der «Methoden» darf daher als relativ günstig bezeichnet werden. — In den letzten Jahren sind eine Reihe von Büchern erschienen, die hauptsächlich die präparative Anwendung ganz bestimmter Reaktionen zum Gegenstand haben. Was aber wirklich fehlte, ist eine Sammlung moderner Methoden zur Herstellung von bestimmten Verbindungsklassen. Die neuen «Methoden» sind berufen, diese Lücke zu schließen. Schon der vorliegende VIII. Band enthält so viele Verfahren, daß ihn kein Organiker, der ihn einmal gesehen hat, je wieder missen möchte. Das Werk verdient das Prädikat «unentbehrliches Hilfsmittel für jede wissenschaftliche und angewandte Forschung auf dem Gebiete der organischen Chemie»; es kann zur Anschaffung bestens empfohlen werden.

H. SCHMID

Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. 6. Lieferung. Von G. BRAUER. 160 Seiten. Verlag Ferdinand Enke,

Stuttgart 1952. Geheftet DM 21.—. — Die 6. Lieferung des Handbuches der präparativen anorganischen Chemie bringt den Schluß des Abschnittes über die Verbindungen der Zink-Cadmium-Quecksilber-Gruppe. Im folgenden 21. Abschnitt werden von H. BOMMER Scandium, Yttrium und die seltenen Erdmetalle besprochen (32 Seiten), im 22. von P. EHRLICH Titan, Zirkon, Hafnium und Thorium (75 Seiten). Das Heft schließt mit den ersten Seiten des von G. BRAUER verfaßten 23. Abschnittes über Vanadin, Niob und Tantal (den Druckfehler im Titel wird wohl jeder Leser ohne weiteres korrigieren). — In allen Abschnitten wird der Beschreibung der Reindarstellung der Metalle besonderes Gewicht beigemessen. Im übrigen ist die Auswahl der behandelten Verbindungen und die Art der Beschreibung der Versuche ganz im Rahmen der früheren Lieferungen (s. Chimia 6, 121, 294/5, 1952). W. FEITKNECHT

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. Hauptredaktor: H. E. PIETSCH. Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1953. Vgl. Besprechungen in Chimia 5, 161 (1951), 6, 71 (1952). — Neu erschienen ist: *Schwefel*, System Nr. 9, Teil A, 2. Lieferung: Vorkommen, Technologie des Schwefels und seiner Verbindungen, Kolloider Schwefel, Physiologische Schädigung. IX + 450 Seiten. Geheftet DM 147.—. Die Literatur ist bis Ende 1949 berücksichtigt.

W. BUSER

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESenius und G. JANDER. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953. Vgl. Besprechungen in Chimia 5, 18 (1951), 6, 71 (1952).

Es sind zwei neue Bände erschienen:

II. Teil: *Qualitative Nachweisverfahren.* Band VII: *Elemente der siebenten Gruppe.* XIV + 233 Seiten + 51 Abbildungen. Geheftet DM 39.60. — Der Band ist unterteilt in die Kapitel Fluor, Chlor, Brom, Jod, Nachweis von organisch gebundenem Chlor, Brom und Jod (bearbeitet von F. FENÉL), Mangan (H. HECHT), Technetium (W. HERR) und Rhenium (A. SCHNEIDER).

III. Teil: *Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden.* Band VIa: *Elemente der sechsten Hauptgruppe I.* XIV + 342 Seiten + 133 Abbildungen. Geheftet DM 66.—. — Es kommen zur Sprache die quantitativen Bestimmungsmethoden für Sauerstoff (O. LIEBKNECHT †, F. TODT, S. KAHAN), Ozon (O. LIEBKNECHT, W. KATZ) und Wasserstoffperoxyd einschließlich der anorganischen und organischen Perverbindungen, ohne Blei (O. LIEBKNECHT, W. KATZ).

W. BUSER

Maßanalyse. Von L. MEDICUS †, bearbeitet von W. POETHKE. 14. Auflage. XII + 291 Seiten. Theodor Steinkopff, Dresden 1952. Geheftet Fr. 9.27. — Die kurze Anleitung zur Maßanalyse behandelt die üblichen Verfahren der Azidi- und Alkalimetrie, Oxydations-, Reduktions- und Fällungsanalyse. Besondere Berücksichtigung findet dabei die Gehaltsbestimmung organischer Substanzen, wobei häufig auf die Vorschriften des DAB 6 Bezug genommen wird. Eine knappe Übersicht über die theoretischen Grundlagen ist den einzelnen Kapiteln vorangestellt. Die Anleitung ist besonders Studenten pharmazeutischer oder medizinischer Richtung zu empfehlen.

W. BUSER

Maßanalyse, Band I und II. Von G. JANDER und K. F. JAHN. 6. Auflage. Sammlung Göschel, Band 221 und 1002. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1952. Geheftet je DM 2.40.— Theorie und Praxis der klassischen und elektrochemischen Titrierverfahren werden in «Jander-Jahn» in knapper, jedoch vorzüglicher Form dargestellt. Der Inhalt der zusammengehö-

renden Bände umfaßt in drei Teilen: die praktischen Grundlagen, die klassischen Methoden (Oxydations-, Reduktions-, Neutralisations- und Fällungsanalysen) und die elektrochemischen Methoden der Maßanalyse (Konduktometrie, Potentiometrie). Im Anhang ist ein kurzer Überblick über die Geschichte der Maßanalyse angefügt. – Diese kurzgefaßte Darstellung ist in ihrer Art einzigartig, da sie neben den theoretischen Grundlagen Arbeitsvorschriften für die wichtigsten Titrationsverfahren der genannten Gebiete enthält. Sie sollte am Arbeitsplatz jedes Chemikers stehen, der nicht über ausführlichere Lehrbücher der Maßanalyse verfügt. Sie ist auch hervorragend als Leitfaden für Nichtchemiker geeignet. W. BUSER

Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. Von L. MEDICUS †, bearbeitet von MARGOT GÖRNING. 26. Auflage. X + 144 Seiten. Theodor Steinkopff, Dresden 1952. Geheftet Fr. 5.15. – Das Büchlein gibt eine Anleitung zur qualitativen Analyse nach dem klassischen Analysengang in der Modifikation von LOHNER. Vorweg wird die Untersuchung der Stoffe auf trockenem Wege behandelt. In einem zweiten Teil folgt die Untersuchung der Stoffe auf nassem Wege. Dabei werden die analytisch wichtigen Reaktionen der Kationen und Anionen durchgearbeitet. Im dritten Teil wird die Ausführung qualitativer Analysen ausführlich beschrieben. Im Anhang wird das analytische Verhalten einiger seltener Elemente kurz gestreift. Sehr begrüßenswert ist die Berücksichtigung spezifischer organischer Reagenzien sowie die Abbildung einiger typischer Kristallfällungen. Die tabellarischen Zusammenstellungen der Trennungsgänge für Kationen sowie der Anionenreaktionen erleichtern dem Anfänger die Ausführung der Analysen wesentlich. W. BUSER

Kinetics and Mechanism. A Study of Homogeneous Chemical Reactions. Von A. A. FROST und R. G. PEARSON. VII + 343 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 6.00. – Das vorliegende Buch behandelt das Problem der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen sowie die Aufgabe, mit Hilfe reaktionskinetischer Messungen über den Mechanismus chemischer Reaktionen, insbesondere organisch-chemischer Reaktionen, Aufschluß zu erhalten. Der Aufbau der notwendigen Begriffe wird klar und korrekt und mit einfachen Mitteln zuwege gebracht. Bei schwierigeren Dingen, wie z. B. bei der Theorie der Zwischenzustände (*transition-state-theory*), sind die Herleitungen und Definitionen für den Anfänger etwas knapp. Der Hauptteil des Buches ist aber hiervon unabhängig und beschäftigt sich mit Aufgaben, wie der Analyse stufenweise verlaufender Reaktionen, mit der Katalyse, den Kettenreaktionen sowie mit speziellen wichtigen Reaktionsmechanismen (wie der Aldol-Kondensation, der Nitrierung, der Hydrolyse organischer Chlorverbindungen usw.). In zahlreichen Tabellen sind die bei den besprochenen Teilgebieten bisher vorliegenden Ergebnisse zugänglich gemacht und zusammengefaßt. – Das Buch kann daher jedem Chemiker, der sich mit der Abklärung von Reaktionsmechanismen mit Hilfe chemisch kinetischer Methoden befaßt, zur Einführung und zur Übersicht über die Ergebnisse gelegentlich empfohlen werden. W. KUHN

Advances in Cancer Research. Vol. I. Herausgegeben von J. P. GREENSTEIN und A. HADDOW. XI + 590 Seiten. Verlag Academic Press, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 12.–. – Mit diesem ersten Band wird eine Reihe von jährlichen Fortschrittsberichten eröffnet, in denen Vertreter der verschiedenen an der Krebsforschung beteiligten Disziplinen zu Worte kommen. Im vorliegenden Band werden behandelt: Elektronenkonfiguration und Krebszerzeugung (C. A. COULSON), Entstehung von Hautkrebs (E. V. COWDREY), Muttermilch als Überträger von Brustkrebs bei Mäusen (L. DMOCHOWSKI), Hormonale Gesichtspunkte bei der experimentellen Erzeugung von Geschwüren (W. U. GARDNER), Eigenschaften des Rousschen Sarcomagens Nr. 1 (R. J. C. HARRIS), Verwendung von Radio-

isotopen zum Studium der Krebszerzeugung und des Stoffwechsels der Geschwülste (CH. HEIDELBERGER), Krebszerzeugende Aminoazofarbstoffe (J. A. MILLER und E. C. MILLER), Chemie der cytotoxischen Alkylierungsagenzien (W. C. J. ROSS), Beziehung der Ernährung zum Krebs (A. TANNENBAUM und H. SILVERSTONE), Plasmaproteine und Krebs (R. J. WINZLER). Außer den zahlreichen Literaturangaben am Ende jedes Berichtes enthält das Buch noch ein 23 Seiten umfassendes Autorenverzeichnis sowie ein Sachverzeichnis. Dieser gut ausgestattete Band ist sehr solid gebunden. CH. SCHWEIZER

Probleme des Hypophysennebennierenrindensystems. Schriftleitung: L. WEISSBECKER. VIII + 243 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1953. Geheftet DM 36.–. – Dieser Bericht über das an der medizinischen Universitäts-Klinik vom 8. bis 10. Juni 1952 gehaltene erste Freiburger Symposium enthält die Hauptreferate «Biochemie der Nebennierenrindensteroidoide und des ACTH (Adrenocorticotropinhormon)» (HJ. STAUDINGER), «Physiologie des ACTH und der Nebennierenrindensteroidoide» (LASZT), «Pathophysiologie des ACTH und der Nebennierenrinde» (FELLINGER), «Funktionsproben des Hypophysennebennierenrinden-Systems» (BAHNER), «Allgemeine klinische Bedeutung des Hypophysen-Nebennierenrinden-Systems» (HELMMEYER), «Problematik der Therapie und der klinischen Pharmakologie des ACTH und der Steroidoide» (WEISSBECKER). An jedes Hauptreferat schließen sich zahlreiche (bis zu 48) auf Magnetophonband aufgenommene und nachher noch zusammen mit den Rednern überarbeitete Diskussionsvoten an. Auf diese Weise wurde ein außergewöhnlich reichliches Material über den gegenwärtigen Stand dieses wichtigen Gebietes der Hormonforschung zusammengetragen. CH. SCHWEIZER

Taschenbuch der Farben- und Werkstoffkunde. Von H. KITTEL. XII + 430 Seiten + 3 Farbtafeln. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1953. Gebunden DM 14.50. – Dieses sehr sorgfältig ausgestattete Bändchen ist namentlich für Maler, Künstler, Drogisten, Architekten, Farbenhändler und Handwerker bestimmt. Es kann aber auch dem Chemiker als kurzer Überblick über das Gebiet der Anstrichtechnik dienen. Immerhin wird dieser Angaben über organische Pigmente, Barium-Kalium-Chromat-Pigmente sowie keim- und insektentötende Pigmente vergeblich suchen. Bei den Lackrohstoffen fehlen Fluorkunststoffe und Silikone; auch auf die neuen Versuche mit Terabutyltitanat wird nicht eingegangen. Bei den Anwendungstechniken werden Heißspritzen und elektrostatische Spritzverfahren nicht erwähnt. In zwei besonderen Kapiteln werden die Untergründe und Hilfstechniken beschrieben. Ein angefügtes Literaturverzeichnis erwähnt ausschließlich deutsche Bücher, während auch eine Liste der Werkstoffe nur deutsche Lieferanten angibt. CH. SCHWEIZER

Non-Aqueous Solvents. Von L. F. AUDRIETH und J. KLEINBERG. XII + 284 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 6.75. – Die vorliegende Monographie ist das angelsächsische Gegenstück zu G. JANDERS *Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln* (Springer-Verlag, 1949). Für fünf der am besten untersuchten Lösungsmittel ist das Tatsachenmaterial, welches in den beiden Büchern beschrieben wird, dasselbe, nämlich für flüssigen Ammoniak, wasserfreien Fluorwasserstoff, Cyanwasserstoff, Schwefeldioxyd und flüssiges Jod. Im Buche von JANDER kommen dann weiter noch Schwefelwasserstoff, reine Salpetersäure und Essigsäureanhydrid zur Sprache, während die amerikanischen Autoren Äthylendiamin, Pyridin, Hydrazin, Acetonitril, Formamid, Essigsäure, konzentrierte Schwefelsäure, Phosgen und auch ganz kurz Salzsäure und Glasflüsse behandeln. – Charakteristisch ist der Unterschied der beiden Monographien aber vor allem in theoretischer Hinsicht. Während JANDER die Erscheinungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln genau so

behandelt, wie es ARRHENIUS vor siebzig Jahren mit den entsprechenden Phänomenen wässriger Lösungen gemacht hat, benutzen die amerikanischen Autoren die von BRÖNSTED und LOWRY geschaffenen Säure-Base-Definitionen und diejenigen von G. N. LEWIS, um die Tatsachen zu ordnen. Eine historische Betrachtung über die Entwicklung dieser Begriffe leitet das Buch ein, und die weiteren Ausführungen zeigen dann die Zweckmäßigkeit der modernen Denkweise. Ihr Vorteil liegt hier vor allem darin, daß Beziehungen zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln sichtbar werden, weil aus den Eigenschaften einer Lösungsmittelmolekel als Protonendonator, Protonenakzeptor oder Komplexbildner auf das Verhalten des Lösungsmittels geschlossen werden kann. Bei JANDER ist jedes Lösungsmittelsystem eine abgesonderte Welt, von welcher keine Brücken hinüber zu den Erscheinungen in andern Lösungsmitteln führen. – Die Sprache des Buches von AUDRIETH und KLEINBERG ist einfach und klar. Theoretischen Ausführungen wird nicht zu viel Platz eingeräumt, wie es manchmal in amerikanischen Büchern der Fall ist. Alle Aussagen sind durch Zitate belegt. Der Referent hat aber den Eindruck, daß die Literaturzusammenstellung nicht ganz vollständig ist, fehlen doch z. B. für konzentrierte Schwefelsäure Hinweise auf die wichtigen Arbeiten von INGOLD und seiner Schule aus den Jahren 1949 und 1950. – Jeder Chemiker kann aus dem vorliegenden Buch reiche Anregungen empfangen, vermittelt es doch Einblicke in Gebiete, die auch heute noch zum Teil unerforschtes und sowohl präparativ als auch analytisch ungenutztes Neuland darstellen.

G. SCHWARZENBACH

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Das chemische Laboratorium des Kantons Zürich, 1877–1952. Von M. STAUB. 21 Seiten. Laboratorium des Kantonschemikers, Zürich 1953.

Chemie-Lexikon. Von H. RÖMPF. Dritte, neubearbeitete Auflage. Band II, L–Z. 1098 Seiten. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1952/53. Gebunden DM 84.–.

Vom Wasser. Ein Jahrbuch der Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik. Band XIX. Von W. HUSMANN. 416 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Gebunden DM 29.80.

Atlas des longueurs d'onde caractéristiques des bandes d'émission et d'absorption des molécules diatomiques. Etabli par R.-F. BARROW, A.-D. CAUNT, A.-R. DOWNIE, R. HERMANN, F. HULDT, A. MCKELLAR, E. MIESCHER, B. ROSEN et K. WIELAND; rédaction générale par B. ROSEN. Fascicule 5 des Tables de Constantes et Données numériques – Constantes sélectionnées. 389 pages. Hermann & Cie., Paris 1952. fr. fr. 5600.–.

Chemisch-technisches Spezial-Lexikon mit Bezugsquellen-Verzeichnis. Von H. G. BODENBENDER. 396 Seiten. Chemisch-technischer Verlag Dr. Bodenbender, Berlin 1952/53. Gebunden DM 9.80.

Kurzes Handbuch der Chemie. Gesammelt und bearbeitet von W. KOGLIN. Zweiter Teilband Biz–K. 496 Seiten. Verlag Vandenhoeck & Rupprecht, Göttingen 1953. Subskriptionspreis DM 49.–.

Extraits Referate Relazioni

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

Metallurgie / Métallurgie

669.1... *Aluminiumüberzüge auf Stahl nach verschiedenen Methoden.* E. M. SMITH, *Materials & Methods* 36, 105–8 (1952). – Verbesserte Produktionsmethoden erweitern ständig die Anwendung von mit Al überzogenem Eisen. Die aufgespritzten Überzüge werden durch Erhitzen (Diffusion des Al) und Behandeln mit Wasserglas (Dichten) verbessert. Kalorisiert wird bei 900–1000° in rotierenden Trommeln mit Zusatz von Ammoniumchlorid oder von Si, Al-Oxyd und Al-Chlorid zum Al-Pulver. Beim Feuerveraluminisieren werden inerte Gase und Flußmittel angewandt, um die Oxydation zu verhindern. Nach einem neuen Patent wird Stahl mit Al plattiert durch Aufwalzen einer Al-Folie auf eine galvanisch auf den Stahl aufgebraute Eisenschicht. Für die Elektroplattierung werden verschiedene organische Al-haltige Elektrolyte vorgeschlagen. Beim Aufdampfen kann das Al auch durch Widerstands- oder Induktionsheizung verdampft werden. Vorgeschlagen wurde auch die Verwendung von verdampftem Al-Chlorid.

H. KELLER

669.1... *Aluminiumüberzüge auf Eisen.* P. PENEL, *Rev. Aluminium* 30, 14–5 (1953). – Verschiedene Verfahren werden angewandt, um Eisen mit einem Al-Überzug zu versehen zum Schutz gegen Korrosion, besonders gegen Oxydation bei erhöhter Temperatur und zum Schutz vor dem Angriff von Verbrennungsgasen. Die Alcoa schlägt die galvanische Abscheidung von Al vor in einem Bad aus 80 % AlCl₃ und 20 % NaCl von 175° mit 1,6 A/dm² (eine Methode, die schon 1854 von SAINTE-CLAIRE DEVILLE beschrieben wurde). Zur galvanischen Abscheidung werden auch Bäder aus AlCl₃ und Li-Hydrid in ätherischer Lösung angewandt. Die General Motors führen die Feuerveraluminisierung durch, indem sie das Eisenstück in einem

Flußmittel aus 47 % KCl, 35 % NaCl, 12 % Kryolith und 6 % AlF₃ von 675–760° erhitzen und dann in geschmolzenes Al tauchen.

H. KELLER

669.21/.23... *Rückgewinnung von Edelmetallen.* *Times Rev. Ind.* 29–30 (August 1952). – Edelmetalle werden heute in vermehrtem Maße aus den konzentrierten Rückständen großer metallurgischer Betriebe gewonnen. Bei der Nickelschmelze haben wir für die Anreicherung der Edelmetalle eine festgelegte Reihenfolge von Operationen, welche durch die verschiedenen Stadien der Schwefelschmelzen bedingt ist. Auf verschiedene Weise muß man in Fällen vorgehen, in denen die Erze in verschiedenen Mengen Kupfer, Blei, Zinn, Zink und Antimon enthalten. Meistens reichern sich die Edelmetalle im Anodenschlamm der elektrolytischen Raffination von Kupfer, Blei, Silber und Zinn an. Aber auch die Abgase metallurgischer Betriebe enthalten fast ausnahmslos Edelmetalle, vor allem Silber, welche in Kondensatoren und elektrostatischen Präzipitatoren abgeschieden werden. Es wird eine Reihe schematischer Übersichten über die Gewinnung dieser Metalle gegeben.

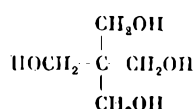
C. S.

669.24/.29... *Kobalt, seine industriellen Anwendungen.* J. B. RICHARDSON, *Times Rev. Ind.* 22–7 (September 1952). – Ob schon metallisches Kobalt als solches nicht oder kaum eine technische Verwertung findet, hat es doch große industrielle Bedeutung in Form seiner Legierungen, sowohl mit Eisen als auch mit anderen Metallen, und in Form seiner Oxyde und Salze erlangt. Es ist als Legierungsmetall unersetzlich für die Herstellung von Schnellschneidmetallwerkzeugen zum Schneiden von austenitischen rostfesten Stählen und anderen außergewöhnlich zähen Metallen. Wegen seines hohen Preises wird es aber in Stahllegierungen nicht verwendet, wenn es durch billigeres Material, wie Wolfram, Molybdän oder Nickel, ersetzt werden kann. Ab 1950 setzte eine Nachfrage für Kobalt na-

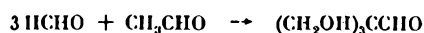
mentlich zur Gewinnung sogenannter feuerfester Legierungen ein. Im Jahre 1951 wurde dann festgestellt, daß zum erstenmal beinahe die Hälfte der Kobaltproduktion zur Erzeugung von Stählen beansprucht wurde, den wichtigsten Legierungen mit Nichtisenmetallen. Es handelt sich dabei um Kobalt-Chrom-Wolfram-Molybdän-Legierungen, welche außergewöhnlich hart und korrosionsbeständig sind und Hochpolitur annehmen. Die Korrosionsbeständigkeit ist vom Kohlenstoffgehalt abhängig, dessen Optimum bei etwa 2,5 % liegt. An zweiter Stelle stand im Jahre 1951 der Verbrauch von Kobalt für Magnete und Magnetstähle, welche von keramischen Produkten und Glas-emaillen (Kobaltblau usw.), dann von Trocknern für Öle, Pigmenten, zementierten Carbiden, Elektroplattierungsüberzügen usw. gefolgt wurden. Neben der katalytischen Trocknung von Ölen spielen Kobaltkatalysatoren bekanntlich auch eine wichtige Rolle bei der Synthese organischer Produkte auf katalytischem Weg. Die radioaktive isotope Form Kobalt 60 ist im Begriff, das Radium auf dem Gebiete der Medizin (DK 615.2) und der Materialprüfung zu verdrängen. C.S.

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

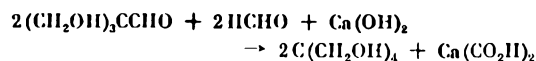
661.72... *Pentaerythrit*. W.D. MORRISON, Chem. Eng. News 31, 658-60 (1953). – Während Glycerin zwei primäre und eine sekundäre Hydroxylgruppe aufweist, besitzt der Pentaerythrit vier primäre Hydroxylgruppen:



Die dadurch gebotenen Vernetzungsmöglichkeiten machen den Pentaerythrit neben Glycerin zur Herstellung von Alkydharzen und Harzestern und deren Verwendung in der Lackindustrie geeignet. Erhalten wird Pentaerythrit durch Kondensation von vier Molekülen Formaldehyd mit einem Molekül Acetaldehyd in Gegenwart von Natrium- oder Calciumhydroxyd als Kondensationsmittel. Die erste Stufe ist eine Aldolkondensation zu Pentaerythrose:

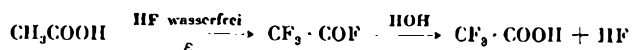


In der zweiten Stufe findet eine CANNIZZARO-Reaktion statt, in welcher die Pentaerythrose durch ein viertes Formaldehydmolekül reduziert wird:



Reiner Pentaerythrit ist ein weißes kristallines Pulver. In geringen Mengen wird daraus auch durch Nitrierung der hochbrisante Sprengstoff Pentaerythrit-Tetranitrat und mit Fettsäuren Ester gewonnen, die als Weichmachungsmittel in der Kunstharzindustrie Verwendung finden können. C.S.

661.723... *Einige Eigenschaften von Perfluorcarboxylsäuren*. E.A. KAUCK und A.R. DISSLIN, Ind. Eng. Chem. 43, 2332-4 (1951). – Es wurde festgestellt, daß eine große Anzahl von fluorierten organischen Säuren durch Elektrolyse der entsprechenden Kohlenwasserstoffsäuren oder ihrer Anhydride in flüssigem Fluorwasserstoff bei einem elektrolytischen Potential, das für das Freiwerden von Fluor nicht ausreicht, in einfacher Weise erhalten werden können. Es entstehen dabei Säurefluoride, welche mit Wasser leicht zu den entsprechenden Perfluorsäuren hydrolysiert werden. So kann man beispielsweise Trifluoressigsäure erhalten:



Das Verfahren kann leicht kontinuierlich gestaltet werden. Sowohl Perfluoressigsäure als auch Perfluorpropion- und Perfluorbuttersäure haben einen genügend niedrigen Siedepunkt,

um sie aus der Elektrolysezelle in gasförmiger Form austreten zu lassen. Die Perfluorsäuren von der Perfluorvaleriansäure aufwärts setzen sich in flüssiger Form am Boden der Elektrolysezelle ab, von wo sie abgezogen werden. In einigen Fällen ist es wünschenswert, die entstehenden Perfluorsäuren direkt in andere Derivate überzuführen, z. B. in Amide durch Umsetzen mit wasserfreiem Ammoniak oder in Ester durch Reaktion mit Alkoholen. Die Perfluorsäuren sind sehr thermostabil und können in Borsilikatgläsern bis zu 400°C erhitzt werden, ohne daß sie Anzeichen einer Zersetzung zeigen. Eine Anzahl weiterer Eigenschaften ist in Tabellen zusammengestellt. C.S.

655.1/3... *Ultraschall macht Fett und Öl aus tierischen Zellen frei*. Sharpless Corp., Chem. Eng. News 30, 5266-8 (1952). – Für die schonende Gewinnung von tierischen Fetten, welche gewöhnlich durch Ausschmelzen erfolgt, wurde ein kaltes Verfahren vorgeschlagen, welches durch Ultraschall die Zellwände zerstört und das Fett austreten läßt. Es wird auf diese Weise ein besseres Produkt mit niedrigeren Produktionskosten erzielt. Technisch wurde das Verfahren erst auf Knochen angewendet, während Laboratoriumsversuche darauf hinweisen, daß es sich auch zur Gewinnung von Fischtran aus dem Speck der Wale eignet. C.S.

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

667.16... *Chemische Modifikation als Mittel zum Widerstandsfähigmachen von Baumwollfasern gegen Mikroorganismen*. CH. F. GOLDTHWAIT u. a., Text. Res. J. 21, 831 (1951); nach Textil-Rdsch. 8, 88 (1953). – Eine allgemeine Methode, Cellulosefasern als Nährboden für Mikroorganismen unbrauchbar oder wenigstens unzugänglich zu machen, stellt die Acetylierung dar. C.S.

676.2... *Herstellung von Papier aus Glasfasern*. M.J. O'LEARY u. a., Tappi 35, 289 (1952); nach Textil-Rdsch. 8, 47 (1953). – Ein Papier, das nur aus Glasfasern besteht, kann Verwendung finden als Luftfilter, als Flüssigkeitsfilter und in der Elektroindustrie wegen seiner guten Isoliereigenschaften und seiner hohen Hitzebeständigkeit. Es war nötig, die Praxis der Cellulosepapierherstellung etwas abzuändern. C.S.

676.2... *Papiere aus Quarz- und Keramikfasern*. R.B. HOBBS und W.K. WILSON, Chem. Eng. News 31, 42 (1953). – Papiere aus Quarz- und Keramikfasern befinden sich gegenwärtig noch im Versuchsstadium. C.S.

677.47... *Polyäthylenterephthalat («Mylar»)*. Du Pont, Ind. Eng. Chem. 44, Nr. 11, 13A-15A (1952). – Übertroffen wird das «Terylen» durch das «Mylar», ein Polyäthylenterephthalat. In orientierter kristalliner Form entspricht die Streckfähigkeit der von Stahl und übertreift die von Aluminium um das Doppelte. Mylar ist noch biegsam bei -60°C und verändert seine physikalischen Eigenschaften im wesentlichen nicht bis zu einer Temperatur von 200°C, abgesehen von einem gewissen Verlust an Streckfähigkeit. Bei einer Wasserabsorptionseigenschaft von weniger als 0,5 % ist es praktisch unbeeinflusst von der Luftfeuchtigkeit. Seine elektrische Isolierfähigkeit ist bei jeder gegebenen Temperatur größer als für jedes andere bisher bekannte Material, wobei auch noch die bereits erwähnte Verwendbarkeit über einen größeren Temperaturbereich wichtig ist. Mylar läßt 90 % der sichtbaren Lichtwellen durch; die Lichtdurchlässigkeitskurve ist ähnlich der von weichem Glas. Wie Polyäthylenterephthalat ist auch das Polyäthylenterephthalat höchst undurchlässig für Wasserdämpfe. Auch für gewisse organische Flüssigkeiten, wie Äthylalkohol, Äthylacetat, Kohlenstofftetrachlorid, Hexan, Benzol und Essigsäure ist es bei Zimmertemperatur beinahe undurchlässig. Nur starke anorganische Basen und einige polare organische Lösungsmittel, wie Phenol,

haben eine gewisse Lösungsfähigkeit, während Mylar von anorganischen und den gewöhnlichen organischen Säuren selbst bei Kochtemperatur nicht angegriffen wird. C. S.

679.51/.53... *Herstellung von Cellophanfolien*. G. C. INSKEEP und P. VAN HORN, Ind. Eng. Chem. 44, 2511-24 (1952). – In ähnlicher Weise wie Viscose erhält man aus einer Xanthogenatlösung von Cellulose das Cellophan. Seit es gelungen ist, es gegen Feuchtigkeit undurchlässig zu machen und auch den Preis beträchtlich herabzusetzen, hat Cellophan als Packmaterial und auch für andere Zwecke einen gewaltigen Absatz gefunden. Das Dichtwerden gegen Feuchtigkeit sowie auch eine Verbesserung des Aussehens erzielt man durch Überzüge, die beispielsweise aus einem Gemisch von Pyroxylin, Weichmacher (wie Dibutylphthalat oder Cyclohexylbutylphthalat), Harz (wie Estergummi oder entwachstes Damarharz) und Paraffinwachs bestehen. In einer einzigen amerikanischen Fabrik werden heute etwa hundertdreißig Abarten des Cellophans hergestellt. C. S.

679.51/.53... *Herstellung und Eigenschaften einiger Äther- und Esterderivate der Hydroxyäthylcellulose*. S. G. COHEN u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 200-3 (1953). – Hydroxyäthylcellulose geht Substitutionsreaktionen leichter ein als Cellulose. Veresterungen gehen schneller und mit weniger Abbauvorgängen vor sich als Verätherungen. Im Gegensatz zu Cellulose ist es möglich, aus Hydroxyäthylcellulose direkt teilweise akylierte Derivate zu erhalten. Diese Derivate sind im allgemeinen gute Filmbildner und in manchen Beziehungen den entsprechenden Cellulosederivaten überlegen. Sie zeichnen sich namentlich durch gute Plastizität aus, so daß ein Zusatz von niedermolekularen Weichmachungsmitteln weniger notwendig ist. C. S.

77... *Vervielfältigungsverfahren mit ultraroten Strahlen*. -of-, Neue Zürcher Ztg. Nr. 1788, 20.8.1952. – Das Thermofax-Verfahren zur Herstellung von Kopien von Dokumenten (Photokopie, Mikrokopie usw.) verwendet ein Papier, das eine nicht licht-, aber wärmeempfindliche Schicht hat. Dieses Kopierpapier wird auf das zu vervielfältigende Original gelegt und dann mit ultraroten Strahlen belichtet. Trifft ein Wärmestrahl durch das Kopierpapier hindurch auf eine weiße Stelle des Originals, so wird er reflektiert und beeinflußt die Schicht des Kopierpapiers nicht. Trifft er dagegen auf eine schwarze Stelle des Originals, so bewirkt er bei der Reflektierung ein Schmelzen der Schicht des Kopierpapiers, das deutlich zu erkennen ist. Die fertige Kopie eines Schriftstückes ist also ein «Schmelzbild», das außer der Belichtung keiner weiteren Bearbeitung bedarf, also nicht entwickelt, gewässert oder getrocknet zu werden braucht. Die Belichtungszeit beträgt etwa 15 Sekunden. Vorteilhaft ist, daß man auch nachbelichten kann. Da das Thermofax-Papier nicht lichtempfindlich ist, kann das Kopieren also auch bei hellstem Tageslicht vorgenommen werden. C. S.

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

615.2... *Aluminium als Heilmittel*. E. EMRICH, Aluminium (Düsseldorf) 29, 110-2 (1953). – Al findet sich in zahlreichen Heilmitteln. Seine Unschädlichkeit, auch bei täglichen Aufnahmen bis zu 700 mg (normal ca. 20 mg), wurde mehrfach erwiesen. Verschiedene Organe von Mensch und Tier, vor allem Leber, Nieren und Herz, enthalten eine gewisse unveränderliche Menge Al. Aufgenommenes Al wird vom Körper wieder ausgeschieden. Überraschende Erfolge werden neuerdings mit Al-Puder bei der Wundbehandlung erzielt. Alte, schlecht heilende Wunden, Brandwunden und chronische Geschwüre werden durch eine Al-Behandlung in kurzer Zeit zur Heilung gebracht. Die Ursache der Heilwirkung – elektrochemisch, kolloidchemisch, adsorptiv oder bakterizid – ist noch nicht abgeklärt.

Die gleichzeitige Schmerzlinderung beruht auf der Neutralisation der Acidose durch das Al, wobei adstringierendes und Schorf bildendes Al-Lactat entsteht. H. KELLER

615.3... *Synthetische Östrogene*. R. O. ROBLIN jr., Chem. Eng. News 31, 49 (1953). – Synthetische Östrogene mit weniger Nebenwirkungen als die natürlichen sind Tri-p-anisylchloräthyliden und 2,2-Dimethyl-3-(6-methoxy-2-naphthyl)-pentanon-säure. C. S.

615.75... *Pyrazinamid, ein neues Mittel gegen Tuberkulose*. R. O. ROBLIN jr., Chem. Eng. News 31, 48 (1953). – Ein neues Mittel gegen Tuberkulose ist das Pyrazinamid. Es erzeugt, ebenso wie Isonicotinylhydrazin und Streptomycin, Resistenz von Tuberkelbazillen. Die Lösung dieses Problems scheint in der Verwendung von zwei oder mehreren dieser Mittel neben p-Aminosalicylsäure zu liegen. Solche Kombinationen vermindern ganz beträchtlich die Entwicklung bakterienresistenter Stämme während der erforderlichen verhältnismäßig langen Dauer dieser Therapie. C. S.

615.77... *Azione residua dei trattamenti antiparassitari nei prodotti agrari alimentari*. C. LA ROTONDA, Chim. e Ind. 35, 11-3 (1953). – Il relatore, affermata la necessità di difendere la produzione agraria a mezzo di insetticidi e di anticrittogamici, precisa che per tutti i composti antiparassitari impiegati, si accertano residui nei prodotti oggetto del trattamento; per gli arsenati riporta dati di indubbia attendibilità; per gli insetticidi organici sintetici indica che, in linea generale, ancora poco si può dire sopra la tossicità cronica del residuo, che permane nei prodotti alimentari, pur riconoscendo che in nessun caso si sono accertati residui di insetticidi in qualità tale da provocare sintomi di avvelenamento grave, anche quando le applicazioni sono state massive. Auspica che la sperimentazione sopra l'impiego dei cloroderivati organici, degli esteri fosforici, del bromuro di metile, quali insetticidi, venga condotta in collaborazione dei biologi e degli igienisti, perché possa darsi assicurazione sopra la non tossicità dei residui nei prodotti alimentari disinfestati. C. S.

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

679.5... *Metallische Überzüge auf Kunststoffen*. H. NARCUS, Chem. Eng. News 31, 424-5 (1953). – Ähnlich wie auf Metallen lassen sich auch auf Kunststoffen metallische Überzüge herstellen, sei es durch chemische Reduktion mit darauffolgender galvanischer Metallabscheidung, Spritzverfahren oder Metallaufdampfen im Vakuum. Auf diese Weise können die Absorptionseigenschaften gewisser Kunststoffe für Öle, Lösungsmittel und Feuchtigkeit behoben und die Wetterfestigkeit erhöht werden. Man erhält auf diese Weise auch verbesserte mechanische Eigenschaften. Ganz besonders beachtenswert ist aber die erhöhte Korrosionsfestigkeit von Metallüberzügen auf Kunststoffen gegenüber solchen auf Metallen, da bei den Überzügen auf Kunststoffen keine elektrolytische Wirkung eintritt, wie dies zwischen zwei Metallen möglich ist. Mit Metallüberzügen versehene Kunststoffe können in manchen Fällen auch die entsprechenden Metalle ersetzen. C. S.

678... *Le renforcement des caoutchoucs*. R. HOUWINK, Rev. Gén. Caoutchouc 29, 346-53 (1952). – Le terme «renforcement», employé seul, est impropre à décrire des effets technologiques. Il ne peut être appliqué correctement que par rapport à une propriété donnée. Il est donc indispensable de spécifier la propriété mécanique qu'il concerne. C'est ainsi qu'on peut parler de renforcement en ce qui concerne soit la résistance à la traction, soit l'énergie de rupture, soit encore la résistance aux chocs ou à l'abrasion, etc. Pour le caoutchouc, la vulcanisation, l'addition de noir de carbone et la cristallisation non polaire ne donnent pas une résistance à la rupture considérable. Seule, la

crystallisation polaire que produit l'étirement, peut donner lieu à une résistance à la rupture considérable qui correspond à un renforcement intéressant du point de vue industriel. C. S.

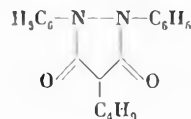
678.77... *Fluorkautschuk*. Ind. Eng. Chem. 44, Nr. 11, 18 A bis 20 A (1952). – Polymere von 1,1-Dihydroperfluoralkylacrylaten bis zum Hexylhomologen sind Kautschuke, die aussergewöhnlich widerstandsfähig gegen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie gegen Ozon sind. Sie können bis zu 50 % Fluor enthalten. Die Biegsamkeit bei niedriger Temperatur ist gut und kann durch Einführen von Butadien wesentlich erhöht werden. Vulkanisate erhält man durch Vernetzung mit Kombinationen von bivalenten Metalloxyden oder mit Natriummetasilikathydraten und Calciumhydroxyd. Die Metalloxyde werden vorgezogen, da sie eine ausgezeichnete Hitzebeständigkeit und geringere Wasserempfindlichkeit erzeugen. C. S.

679.57... *Flüssige Polymere der Acrylester*. C. E. REHBERG und J. SICILIANO, Ind. Eng. Chem. 44, 2864–6 (1952). – Flüssige Polymere der Acrylester, welche sich als Weichmachungsmittel, hydraulische Flüssigkeiten und synthetische Schmieröle eignen, erhält man durch Polymerisation von Alkylacry-

laten in Isopropylbenzolen als Lösungsmittel, mit oder ohne Verwendung von Dodecylmercaptan. Die besten Resultate werden erhalten, wenn mit Triisopropylbenzol am Rückflusskühler erwärmt wird. Etwa die Hälfte des Produktes ist destillierbar und die destillierten Anteile werden weiterhin fraktioniert, wobei man verhältnismäßig homogene Fraktionen erhält. Sie stellen klare, hitzebeständige Flüssigkeiten dar, die nur geringe Färbung aufweisen. Sie sind auch geruchlos, wenn sie ohne Mercaptan hergestellt werden. C. S.

Corrigendum

Die Strukturformel von Butazolidin (Chimia 7, 97, 1953) wurde vom Autor wie folgt richtiggestellt:



Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten Februar und März 1953 folgende Exportwerte zu verzeichnen:

Warengruppe	Februar 1953	März 1953
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	25 471	31 986
b) Chemikalien*	8 001	9 869
c) Farbwaren	17 392	20 560
d) Technische Fette, Öle usw.	1 812	1 896
Total	52 676	64 311
Zum Vergleich 1952	57 270	56 556

* ohne Zollposition 1004-7

Ende März dieses Jahres hatte sich Grossbritannien entschlossen, seine Importrestriktionen fühlbar zu lockern. Der Chemie-sektor kann allerdings aus der teilweisen Aufhebung der britischen Einfuhrbeschränkungen direkt nur verhältnismäßig wenig Nutzen ziehen, da lediglich einige vereinzelte Positionen dieser Gruppe, bei denen im Frühjahr 1952 die Liberalisierung rückgängig gemacht worden war, wieder auf die Freiliste gesetzt worden sind. Auch die Globalkontingente für die nach wie vor entliberalisierten Produkte (z. B. für Pharmazentika) wurden nur bescheiden erhöht. Die indirekten Auswirkungen der britischen Lockerungsmaßnahmen sind aber auch für die schweizerische chemische Industrie von nicht zu unterschätzender Bedeutung. Bekanntlich hatte sich in den letzten Monaten die italienische Handelsbilanz gerade wegen der britischen Einfuhrbeschränkungen ständig verschlechtert, so daß Italien die teilweise Aufhebung seiner sehr großzügigen Einfuhrliberalisierung in Erwägung zog. Da die neuen britischen Importbestimmungen ganz besonders auf die Exportbedürfnisse Italiens Rücksicht nehmen, kann dieses Land nun wohl auf die vorgesehenen Maßnahmen, von denen ja alle EPU-Mitgliedstaaten in gleicher Weise betroffen würden, verzichten. Das bedeutet, daß die gerade für die schweizerische che-

mische Industrie recht erfreuliche Entwicklung der Ausfuhr nach unserem südlichen Nachbarland wahrscheinlich keinen durch administrative Hemmnisse verursachten Unterbruch erfahren wird.

In den Beschlüssen Grossbritanniens ist auch der Wille der britischen Regierung erkennbar, weiterhin Mitglied der EPU zu bleiben. Dieser Haltung kommt allergrößtes Gewicht zu, nachdem es eine Zeitlang den Anschein hatte, als wolle Grossbritannien, losgelöst von den übrigen westeuropäischen Staaten, zur Konvertibilität seiner Währung zurückkehren und damit aus der EPU ausscheiden, was deren Aufhebung zur Folge hätte haben müssen. Die britischen Behörden haben nun aber eingesehen, daß der von ihnen erwogene Schritt heute noch verfrüht wäre und daß die Wirtschaft auf die Zahlungsunion als Vorstufe zur internationalen und gemeinsam zu beschließenden Konvertibilität der Währungen noch nicht verzichten kann. Die Auflösung der EPU im jetzigen Zeitpunkt, da verschiedene ihrer Mitgliedstaaten ihr wirtschaftliches Gleichgewicht noch nicht gefunden haben, würde einen verhängnisvollen Rückschritt bedeuten. Daß das nun vermieden werden konnte, ist besonders für die exportorientierte Schweiz, deren Ausfuhr in erster Linie nach den Mitgliedstaaten der europäischen Zahlungsunion gehen, von großer Tragweite.

Zu den erfreulichen Problemen, die sich innerhalb der Wirtschaftsbeziehungen mit den EPU-Ländern stellen, gehört auch die Neuordnung des Wirtschaftsverkehrs mit der Deutschen Bundesrepublik, die im März die Liberalisierung ihrer Einfuhr von 85 auf 90 % ausgedehnt hat. Die Chemiepositionen können allerdings von dieser nochmaligen Erweiterung der deutschen Freiliste kaum Nutzen ziehen. Dagegen ist es gelungen, im neuen schweizerisch-deutschen Abkommen, das im April unterzeichnet worden ist, einzelne die chemische Industrie interessierende Kontingente etwas zu erhöhen. Auch hat sich das komplizierte deutsche Einfuhrverfahren nun weitgehend eingespielt, so daß sich der Verkehr mit diesem Land, das noch vor zwei Jahren zu den größten Sorgenkindern unter unseren Handelspartnern gehörte, ohne einschneidende Begrenzung der kommerziellen Möglichkeiten abwickelt. Es soll allerdings

nicht verschwiegen werden, daß die hohen deutschen Zölle die Konkurrenzfähigkeit gewisser schweizerischer Produkte immer mehr erschweren.

Frankreich ist nach wie vor derjenige Mitgliedstaat der EPU, der die größten Sorgen bereitet. Da sich die französischen Zahlungsbilanzverhältnisse auch in den letzten Monaten nicht gebessert haben, war es bei den Wirtschaftsverhandlungen, die im März und April in Paris und Bern stattgefunden haben, nicht möglich, günstigere Bedingungen für unsere Exportindustrien zu erreichen. Es gelang aber wenigstens, im großen und ganzen die Regelung, die im letzten Oktober festgelegt worden ist, um sechs Monate zu verlängern. Vereinzelt Chemiekontingente mußten sich allerdings gewisse Kürzungen gefallen lassen, während andere dagegen etwas erhöht werden konnten. Bedauerlich ist, daß diese Kontingentsveränderungen nach einem starren französischen Schema vorgenommen wurden, ohne daß auf die tatsächlichen Marktverhältnisse abgestellt werden konnte. So sind Kontingente erhöht worden, die schon bis anhin ausreichend waren, während bei anderen, die sich seit langem als zu klein erwiesen haben, keine Ausweitung möglich war. Nachteilig wirkt sich auch der Umstand aus, daß der neue Vertrag nur für sechs Monate abgeschlossen werden konnte. Diese kurzfristige Regelung erschwert den Exporteuren ihre Dispositionen recht erheblich. Bevor sich aber die Zahlungsbilanzverhältnisse Frankreichs nicht grundlegend geändert haben, ist wohl an eine langfristige Regelung nicht zu denken.

Das am 23. März 1953 mit Spanien abgeschlossene neue Abkommen über den Waren- und Zahlungsverkehr ist für die chemische Industrie nicht sehr befriedigend ausgefallen, mußte sie doch eine Kürzung ihres Anteils am Gesamtkontingentsvolumen von 31 auf 25 % in Kauf nehmen. Diese Herabsetzung ist um so bedauerlicher, als die spanische Nachfrage nach gewissen chemischen Erzeugnissen aus der Schweiz im Steigen

begriffen ist. Die spanischen Behörden wünschen aber in erster Linie Investitionsgüter, d. h. Maschinen, aus der Schweiz zu beziehen. Hätte die schweizerische Delegation diesem Begehren nicht bis zu einem gewissen Grade entsprochen, so wäre ein Abbruch der Verhandlungen nicht zu vermeiden gewesen, was wohl noch wesentlich schwerwiegendere Nachteile zur Folge gehabt hätte als ein neues Abkommen mit etwas reduzierten Kontingenten für einzelne Branchen.

Auch die mit Jugoslawien im Februar geführten Verhandlungen gestalteten sich deshalb schwierig, weil dieses Land ebenfalls vorwiegend Investitionsgüter importieren möchte unter Vernachlässigung der übrigen Erzeugnisse. Hier gelang eine Einigung in der Weise, daß im neuen Vertragsjahr auch bei Zustandekommen der vorgesehenen sehr umfangreichen Maschinengeschäfte etwa 60 % der eingehenden Clearingmittel für Konsumgüter reserviert bleiben sollen. Die Kontingentslisten selbst bleiben unverändert.

Die schon im letzten Herbst mit Ungarn aufgenommenen Besprechungen konnten endlich im April dieses Jahres auf diplomatischem Wege zu Ende geführt werden. Die Warenlisten erfuhren, wenigstens was die Chemiekontingente anbetrifft, keine Änderung. Die gedeihliche Entwicklung des schweizerischen Exportes wird aber weitgehend davon abhängen, ob es gelingt, in vermehrtem Maße ungarische Güter zu importieren und damit den Clearing genügend zu alimentieren. Wie mit allen Ostländern, krankt ja auch der Verkehr mit Ungarn zurzeit daran, daß dieser Handelspartner vielfach nicht in der Lage ist, seine Erzeugnisse auf dem schweizerischen Markt anzubieten oder zu preislich und qualitativ befriedigenden Bedingungen zu liefern.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

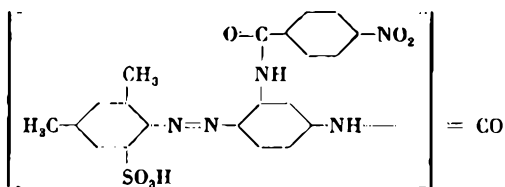
A. Azofarbstoffe

1. Saure Disazo- und Polyazofarbstoffe

Sandoz AG., Basel:

285773 (50). Durch Kondensation von 1 Mol Fumarylhalogenid mit 2 Mol des Aminoazofarbstoffes aus 2-Diazonaphthalin-4,8-disulfonsäure und 1-Amino-2-acetaminobenzol. Gelbe lichtechte Töne auf Baumwolle.

286114 (50). Disazofarbstoff; durch Reduktion der Nitrogruppe im Farbstoff der Formel



zur Aminogruppe. Auf Baumwolle gelbe Töne, welche auf der Faser diazotiert und mit Phenylmethylpyrazolon gekuppelt werden können.

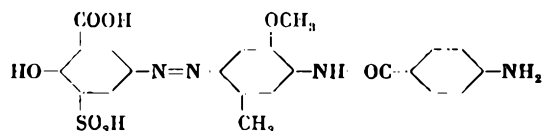
287561 (50). Verkettung von zwei Mol des durch Kuppeln von 1 Mol diazotierter 1-N-(4'-Amino)-benzoylamino-2-oxy-3-carboxybenzol-5-sulfonsäure mit 1 Mol 1-Amino-3-methylbenzol erhältlichen Aminonazofarbstoffes mit 1 Mol eines Fumarsäuredihalogenids. Auf Baumwolle schöne, lichtechte gelbe Töne.

2. Beizenfarbstoffe und Metallkomplexe

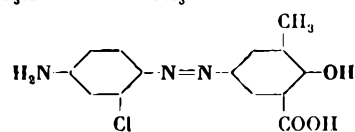
a) Für Baumwolle

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

283761 (49). Behandlung der Farbstoffe der Formeln

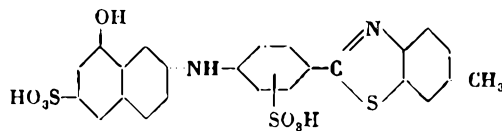


und



mit Phosgen. Nachgekupfert gelbe wasch- und lichtechte Töne.

285138 (49). Durch Kupplung der durch einseitige Kupplung von 4,4'-Tetrazodiphenyl mit Salicylsäure erhaltenen Diazoverbindung mit der Verbindung der Formel

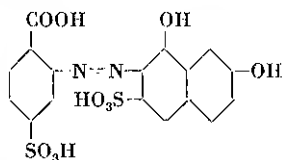


Echte schwarzbraune Töne, nachgekupfert noch echter werdend.

286113 (50). Durch Kuppeln von 4,4'-Di-(acetoacetylamo)-stilben-2,2'-disulfonsäure mit 2 Mol diazotierter 2-Amino-5-benzoylaminobenzol-1-carbonsäure. Nachgekupfert wasch- und lichtechte gelbe Töne.

Sandoz AG., Basel:

284077 (50). Man kuppelt die Diazoverbindung aus 4'-Amino-2'-methyl-4-oxy-5-carboxy-1,1'-azobenzol-3-sulfonsäure mit 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol, diazotiert, kuppelt mit der Kupferkomplexverbindung des Farbstoffes der Formel

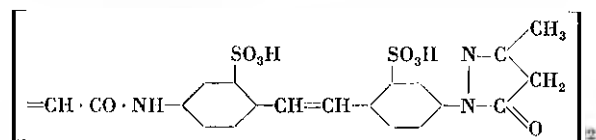


und führt die Monokupferkomplexverbindung durch entmethylierende Kupferung in die Dikupferkomplexverbindung über. Lichtechte braune Töne.

284414 (50). Durch Kupplung des symmetrischen Harnstoffes der J-Säure mit 1 Mol der Diazoverbindung aus 1-Methoxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäureamid und 1 Mol der Diazoverbindung aus 1-Methoxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure und Behandeln mit kupferabgebenden Mitteln. Lichtechte bordeauxrote Töne.

284416 (50). Man diazotiert den durch Kupplung der Diazoverbindung aus 2-Aminobenzol-1-carbonsäure mit 2(3'-Methyl-4'-aminobenzoyl)-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure erhältlichen Aminoazofarbstoff und kuppelt mit 2-Benzoylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. Rote Töne, nachgekupfert wasch- und lichtecht werdend.

285139 (50). Aus zwei Mol diazotierter Anthranilsäure und 1 Mol der Verbindung der Formel



Nachgekupfert klare, licht- und walkechte Gelbtöne.

285140 (50). Aus der Diazoverbindung des Farbstoffes der Formel



und 2-N-Carbothoxyamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. Scharlachrote Töne, durch Nachkupfern wasch- und lichtecht werdend.

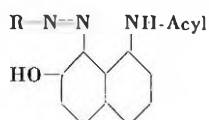
J. R. Geigy AG., Basel:

286855 (50). Kupferhaltige Disazofarbstoffe. Durch Kuppeln von 4-Diazo-4'-nitrostilben-2,2'-disulfonsäure mit einer 1-Amino-2-alkoxy-naphthalinsulfonsäure, Weiterdiazotieren und Kuppeln mit einer Oxynaphthalinverbindung und Kupferung. Lichtechte grüne Töne.

b) Für Wolle

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

284075 (49). Auf Farbstoffe, die frei sind von Sulfonsäure- und Carboxylgruppen, und der Formel



R = aromatischer Rest der Benzolreihe, mit einer OH-Gruppe in ortho zur Azogruppe

entsprechen, läßt man chromabgebende Mittel derart einwirken, daß chromhaltige Farbstoffe entstehen, die 2 Moleküle Monoazofarbstoff an 1 Atom Cr komplex gebunden enthalten. Zum Färben und Drucken von Wolle, Seide, Leder, Superpolyamiden; naß- und lichtechte Töne.

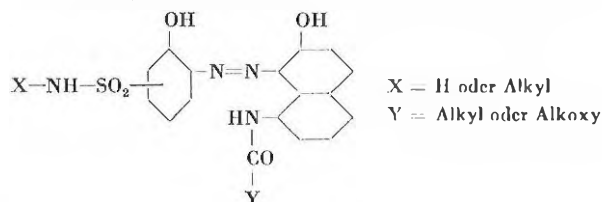
286500 (50). Kupplung von 4-Nitro-6-chlor-2-amino-1-oxylbenzol mit 4-Acetylamino-1-oxylbenzol. Im Einbadchromierungsverfahren echte olivbraune Töne.

287560 (49). Aus diazotiertem 4-Nitro-6-chlor-2-amino-1-oxylbenzol und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsäure. Chromiert echte Orangetöne.

J. R. Geigy AG., Basel:

284076 (50). Kupplung von diazotierten 6-Nitro-4-alkyl- bzw. -4-cycloalkyl-2-aminophenolen, welche einen aliphatischen oder alizyklischen Kohlenwasserstoffrest von 5-8 C-Atomen in 4-Stellung besitzen, mit 1-(3'-Chlorphenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure. Für Einbadchromierungsverfahren.

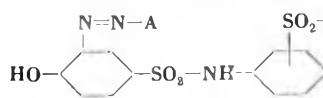
284413 (50). Chromverbindungen von Farbstoffen der Formel



X = H oder Alkyl
Y = Alkyl oder Alkoxy

Lichtechte graue Töne, gutes Ziehvermögen.

287219 (50). Behandlung von Farbstoffen der Formel



A = Rest einer in o-Stellung zur HO-Gruppe kuppelnden Oxynaphthalin-Kupplungskomponente

mit chromabgebenden Mitteln. Gutes Ziehvermögen, violette Töne.

3. Lederfarbstoffe

Imperial Chemical Industries Limited, London:

284415 (P 49). Das Kupplungsprodukt aus diazotierter 1-Naphtylamin-4-sulfonsäure mit Resorcin wird nitrosiert und mit der Lösung eines Eisensalzes in den Eisenkomplex übergeführt. Kaffeebraune Töne.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Saure Wollfarbstoffe

Sandoz AG., Basel:

287563 (50). 1-Amino-4-(5', 6', 7', 8'-tetrahydronaphtyl-2')-aminoanthrachinon-2-sulfonsäure wird durch Behandeln mit einem bromierenden Mittel in das Dibromid übergeführt. Auf Wolle und Nylon klare rotstichig blaue Töne von hervorragender Schweiß- und Walkechtheit.

2. Küpfenfarbstoffe

a) Acylaminoanthrachinone

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

283764 (49). Umsetzung von 2 Mol 1,4-Diamino-2-(p-chlorbenzoyl)-anthrachinon mit 1 Mol Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure-dihalogenid. Auf Baumwolle echte blaue Töne.

283765 (49). Umsetzung von 2 Mol 1-Amino-5-(o-chlorbenzoyl)-aminoanthrachinon mit 1 Mol 4,11-Fluoranthendicarbonsäure. Auf Baumwolle echte gelbe Töne.

286501 (49). Behandlung von 1-Amino-6,7-dichloranthrachinon mit einem den p-Chlorbenzoylrest abgebenden Mittel. Auf Baumwolle reine lichtechte gelbe Töne.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

284417 (P 49). Man nitriert Acedianthron, reduziert, acyliert das Aminoacedianthron mit 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure und reduziert die Nitrogruppe. Auf Baumwolle echte rötlichbraune Töne.

285775 (P 49). Durch Behandlung von 2,5-Di-(1,4-diamino-2-anthrachinonyl)-1,3,4-oxdiazol mit 2 Mol Benzoylchlorid. Auf Baumwolle leuchtende blaue, sehr echte gelbe Töne.

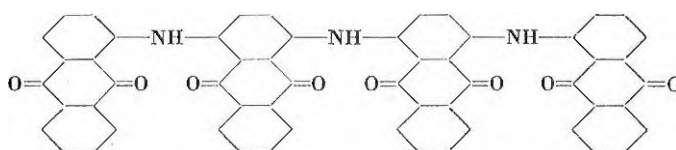
Sandoz AG., Basel:

287562 (50). Verkettung von zwei Mol 1-Amino-4-(4'-amino)-phenylaminoanthrachinon-2-sulfonsäure mit einem Mol eines von der Fumarsäure oder der Maleinsäure abgeleiteten Dicarbonsäurehalogenids. Grüne, naß- und lichtechte Töne auf Baumwolle.

b) Carbazole

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

284078 (50). Erhitzen der Verbindung der Formel



mit $AlCl_3$ in Gegenwart einer tertiären Base. Auf Baumwolle echte braungraue Töne.

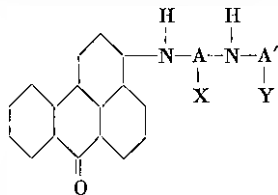
c) Andere Ringsysteme

General Aniline & Film Corporation, New York:

283762 (P 47). Herstellung jodhaltiger Anthanthrone, durch Erhitzen eines Anthanthrons mit jodierenden Mitteln. Man arbeitet im geschlossenen Kessel unter Überdruck. Aus der Küpe auf pflanzlichen Fasern lebhafte Violett- bis Scharlachtöne.

E. I. Dupont de Nemours & Company, Wilmington:

283763 (P 48). Alkalischmelze von Verbindungen der Formel

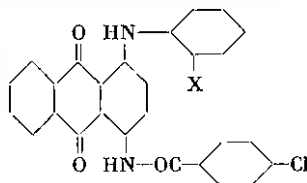


worin A = ein Anthrachinonradikal mit den beiden N in α -Stellung,
A' = ein Anthrachinonradikal,
X = H oder CH₃ und
Y = CH₃ oder H bedeutet.

Der Farbstoff enthält wahrscheinlich zwei Acridinringe.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

285774 (45). Die Verbindung der Formel



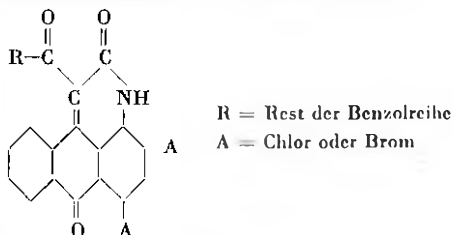
in welcher X einen zur Bildung des Acridinringes befähigten Substituenten bedeutet, wird mit ringschließenden Mitteln behandelt. Auf pflanzlichen Fasern blaue echte Töne.

Sandoz AG., Basel:

286502 (50). Umsetzung von 1-Amino-2-p-tert. amylphenoxy-4-anilidoanthrachinon mit einem Benzoylessigsäurealkylester und Überführung des so erhaltenen C-Benzoylanthracyridons in die Disulfonsäure. Auf Wolle, Seide und Polyamidfasern rote, walk- und leichtechte Töne.

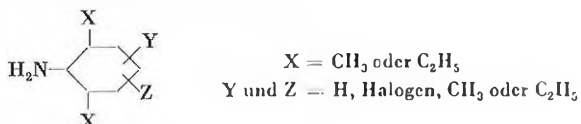
286856 (50). Anthrapyridon, durch Umsetzung eines Alkalisalzes der 1-Amino-4-(2',4',6'-trimethyl)-phenylamino-anthrachinon-2-sulfonsäure mit einem Benzoylessigsäurealkylester. Auf Wolle und Nylon lebhafte, echte, blautichig rote Töne.

286857 (50). Anthrapyridonlderivate der Formel



R = Rest der Benzolreihe
A = Chlor oder Brom

werden mit einem Amin der Formel



X = CH₃ oder C₂H₅
Y und Z = H, Halogen, CH₃ oder C₂H₅

kondensiert und das Kondensationsprodukt mit einem Alkalisulfid behandelt. Auf Wolle und Nylon blautichige rote Töne; hervorragendes Neutralziehvermögen.

C. Andere Farbstoffe

1. Phthalocyanine

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

285141 (P 48). Verküpfbares Kobaltphthalocyanin; durch Umsetzung einer Mischung von 3 Mol Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol Phthal-

säure-4-sulfonsäuredimethylamid mit Harnstoff und einem Kobalt abgehenden Mittel. Auf Baumwolle kräftige blaue, licht- und waschechte Töne.

2. Natürliche Farbstoffe

Hugo Schneider, Davos:

283766 (49). Extraktion von Farbstoffen aus Pflanzen, unter Verwendung einer wässrigen, leicht sauren, reduzierenden und gut netzenden Lösung.

Pigmente, Luminophore

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

284079 (49). Pigmentpräparate. Behandlung einer wässrigen Pigmentsuspension, die ein lösliches Salz eines hochpolymeren Polyvinylesterderivates enthält, das soviel Carboxylgruppen besitzt, daß das Produkt in Alkalien löslich, als freie Säure unlöslich sowie in der Hitze knetbar ist, mit Fällungsmitteln.

Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle:

285142 (49). Herstellung eines Titandioxydpigmentes mit einem Rutilgehalt von mindestens 40 %; durch Zersetzung von TiCl₄ mit sauerstoffhaltigen Gasen in speziell konstruierten Verbrennungsräumen.

International General Electric Company, Inc., New York:

285776 (P 47). Leuchtstoff aus Magnesiumpyrophosphat, mit Cer und Thorium aktiviert in Mengen entsprechend 0,001 bis 25 % Ce₂O₃ und 0,001 bis 20 % ThO₂. Wandelt UV-Licht von kleinerer Wellenlänge in solches größerer Wellenlänge um. Für Niederdruckquecksilberentladungslampen.

Kunstseide

Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke:

283711 (P 48). Herstellung von Viscosefäden mit einer Trockenfestigkeit von über 4,8 g/den. und einer Bruchdehnung von über 8 %. Man verwendet eine Viscoselösung besonderer Zusammensetzung und stark saure Fällbäder.

284045 (P 49). Wasserlösliche Fäden aus hydroxylgruppenhaltigen Vinylpolymeren. Man verspinnt in eine konzentrierte Salzlösung, verstreckt, trocknet im Luftstrom und schabt die anhaftende Salzschiebt ab. Die Fäden eignen sich zur Herstellung von Spitzen.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

284350 (P 49). Herstellung von Spinnmäßen aus plastischem Material, in welchem Drähte parallel zueinander angeordnet sind, durch Herausätzen derselben.

Aktiengesellschaft Joh. Jacob Rieter & Cie., Winterthur:

284351 (50). Verstrecken eines vollsynthetischen Kunstseidefadens, derart, daß der Faden unter konstanter Vorspannung in das Einzugsvalzenpaar einer Streckvorrichtung einläuft und die Reibungsverhältnisse zwischen dem Faden und den Oberflächen der mit unveränderlicher Geschwindigkeit rotierenden Einzugsvalzen derart gewählt werden, daß eine schlupflose Mitnahme des Fadens erfolgt, wobei der Faden die antreibende Einzugsvalze über einen Bogen von weniger als 180° berührt, damit auf diesem Berührungsbogen ein gleichmäßiges, rasches Ansteigen der Fadenspannung bis zum Fließpunkt erzielt wird.

284352 (50). Der koagulierte Faden aus vollsynthetischen Polymeren wird während des Streckvorganges um weniger als 90° aus einer Geraden abgelenkt, in der er ohne diese Auslenkung laufen würde.

E. I. Du Pont de Nemours & Comp., Wilmington:

286066 (P 48). Verformung eines Copolymerisates aus 98-99 Gewichtsanteilen Acrylnitril und 2-10 Gewichtsanteilen einer vinyl-substituierten Verbindung, die einen Pyridinkern enthält. Die Gebilde sind mit Säurefarbstoffen anfärbbar.

Pharix-Werke AG., Hamburg:

287173 (P 49 und 50). Reinigung der Abgase von Viscosefabriken durch Hindurchleiten durch eisenoxydhydrathaltige Massen.

E. MEYER

Die Bedeutung der Chemie bei der Entwicklung und Auswertung der Atomkernenergie*

Von Prof. Dr. FR. MÜLLER, Goslar

Die gewaltigen Erfolge der Physiker in der neuzeitlichen Atomkernforschung und ihrer Auswertung haben die Bedeutung der an dieser Forschung und Entwicklung maßgebend beteiligten Chemiker in den Hintergrund treten lassen. Dabei erhielten bezeichnenderweise von bedeutenden Kernphysikern verschiedene den Nobelpreis für Chemie (CURIE, ASTON, F. und J. JOLIO-CURIE), und bis 1943 wurden die Kernchemiker SODDY, UREY und VON HEVESY mit dem Nobelpreis ausgezeichnet, und wiederum sind in der neuesten entscheidenden Epoche an zwei Chemiker Nobelpreise verliehen worden, 1944 an HAHN und 1951 an SEABORG.

Der Chemiker HAHN erbrachte auf Grund jahrelanger Erfahrungen seiner glänzenden analytischen Experimentiertechnik den folgenschweren Nachweis, daß die Trümmer des von ihm entdeckten Uranzerfalls nicht dem Uran benachbarte Elemente, sondern solche aus dem mittleren Bereich des periodischen Systems waren. Der Chemiker SEABORG entdeckte das Plutonium und studierte an einem halben Milligramm, welches ihm Ende 1942 zur Verfügung stand, nicht nur alle wichtigen physikalischen und chemischen Daten, sondern entwickelte auch die schwierigen Trennungsmethoden dieses Plutoniums von dem in gewaltigem Überschuß vorhandenen Uran und einer großen Anzahl weiterer Zerfallsprodukte. Auf Grund dieser mikrochemischen Methoden wurden ohne weitere Versuche im halbertechnischen Maßstab die riesigen Trennanlagen ab 1943 gebaut, welche schließlich das Plutonium im kg-Maßstab produzierten – es war die erste sensationelle Verwirklichung einer «großtechnischen Kernchemie», welche künstliche Elemente in diesen Mengen erzeugen konnte. SEABORG, der auch die Transurane 95–98 entdeckte und erforschte, hat in einem Bericht (*The Impact of Nuclear Chemistry*)¹ eine fesselnde Darstellung seiner ultramikrochemischen Untersuchungsmethoden gegeben.

Die Mengen Plutonium, welche SEABORG für diese Untersuchungen zur Verfügung standen, waren 10 Tril-

lionen mal kleiner als die später in den Trennanlagen erhaltenen, und trotzdem war durch die ultramikrochemischen Arbeiten SEABORGs und seiner Mitarbeiter und durch spätere Arbeiten mit etwas größeren Mengen die Chemie des Plutoniums und seiner Verbindungen bald besser erforscht als die mancher anderen chemischen Elemente.

Begriffsbestimmungen und Wesen der Kernchemie

Die Kernchemie ist in ihren Grundlagen sowie in ihrer unmittelbaren und mittelbaren Auswertung und Anwendung zu einem weitverzweigten Forschungsgebiet geworden, welches sich in seinen vielen Verästelungen oft nicht überall von der Kernphysik streng abgrenzen läßt und sich mit dieser überschneidet. Ganz allgemein gesprochen, könnte man zur Kernchemie (*nuclear chemistry*) alle Gebiete der Atomkernforschung zählen, bei denen chemische Grundlagen und Methoden eine wesentliche Rolle spielen.

Die Kernchemie beschäftigt sich mit den chemischen Möglichkeiten von Kernumwandlungen, mit dem Studium und der Abtrennung von stabilen und instabilen Kernarten, der Erforschung des Kernzerfalls und der Anwendung von Nucleiden (*nuclides*, also aller Arten von Kernen, von gleichen oder verschiedenen Elementen) als Hilfsmittel für die chemische Forschung².

Die «Radiochemie» (*radiochemistry*) als ein Teilgebiet der Kernchemie befaßt sich mit der Gewinnung, Abtrennung und Identifizierung von Nucleiden, einschließlich ihrer Verwendung als «tracers» («Spurensucher», «Spurenfinder», radioaktive Indikatoren, «Leitisotope»).

Die «Strahlungschemie»³ (*radiation chemistry*) beschäftigt sich mit dem Studium der chemischen Wirkungen, die durch Absorption aller Arten energiereicher Strahlung aus radioaktiven Umwandlungen und hoch beschleunigten Teilchen hervorgerufen werden; sie ist der

² D. CORYELL und W. IRVINE, J. Chem. Educat. 28, 14 (1951); I. PERLMAN, J. Chem. Educat. 25, 273 (1948); I. PERLMAN und T. SEABORG, J. Chem. Educat. 28, 10 (1951).

³ Symposium on Radiation Chemistry and Photochemistry, J. Physic. Coll. Chem. 52, 437 (1948); S. DANTON, Annu. Rep. Progr. Chem. 45, 5 (1948), Annu. Rev. Physic. Chem. 2, 99 (1951); A. McDOWELL, Annu. Rep. Progr. Chem. 47, 51 (1950); C. LIND, J. Physic. Coll. Chem. 52, 437 (1948); *The Chemical Effects of Alpha Particles and Electrons*, Amer. Chem. Soc. Monogr. No. 2, Reinhold Publishing Corp., New York 1928; O. HIRSCHFELDER, J. Physic. Coll. Chem. 52, 447 (1948); L. MAGEE, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3270 (1951); M. BURTON, J. Chem. Educat. 28, 404 (1951), Annu. Rev. Physic. Chem. 1, 113 (1950); SMITH, Sci. Progr. 38, 389 (1950); L. PLATZMANN, Symposium on Radiobiology, Oberlin Coll. 1950, 97, Disc. 115 (1952); Chem. Eng. News 30, 647 (1952).

* Nachdem in einer Abhandlung des Nobelpreisträgers VON HEVESY (Chimia 6, 201, 1952) ein Überblick über die Entwicklung der Anwendung von radioaktiven Indikatoren unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von HEVESY auch mit stabilen Isotopen und Bevorzugung der biologischen und physiologischen Gebiete gegeben wurde, werden in diesem Referat kern- bzw. radiochemische Probleme und Anwendungen der künstlichen Radioisotopen in der eigentlichen Chemie, Metallurgie und Metallkunde, Werkstoffprüfung, Technologie u. ä. behandelt und ein kurzer Überblick über die Aufgaben und Probleme des Chemikers und Metallurgen bei der Entwicklung der Uranbrenner gegeben.

¹ T. SEABORG, Ind. Eng. Chem. News Ed. 24, 1192 (1946).

photochemischen Forschung verwandt. In neuerer Zeit gewinnt sie für den Chemiker besondere Bedeutung durch die Möglichkeit, beispielsweise Polymerisationsreaktionen ohne höhere Temperaturen, Druck oder Katalysatoren durchzuführen. Zur Strahlungschemie kann man auch die sogenannte «hot atom chemistry» rechnen. Diese befaßt sich mit dem Studium von Reaktionen, welche von mittels Kernreaktionen angeregten Atomen ausgelöst werden.

Nachdem sich die Verwendung chemischer Methoden in der Atomkernforschung schon bald nach Entdeckung der natürlichen Radioaktivität eingeführt hatte und insbesondere durch HAHN, die CURIEN, HEVESY, PANETH u. a. zu großer Vollendung weiterentwickelt wurde, hat sich nach der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität, der Entwicklung der großen Teilchenbeschleuniger und besonders schließlich nach Inbetriebnahme der Uranbrenner der Umfang dieser Anwendung außergewöhnlich erweitert.

Die Radiochemie, welche mit Hilfe von radioaktiven Methoden das Verhalten von Stoffen in extremen Verdünnungen besonders nach der *tracer*-Methode erforscht, steht vor einer ungewöhnlich zukunftsreichen Entwicklung, welche durch die sich rasch steigernde Produktion künstlicher radioaktiver Isotope in den Uranbrennern stark gefördert wird. Hemmend steht dieser Entwicklung zurzeit noch ein empfindlicher Mangel an geschultem Personal entgegen. In den USA und England werden deshalb bereits seit einigen Jahren an Forschungsinstituten und Hochschulen besondere theoretische und praktische Kurse für Kernchemie abgehalten⁴. Auch in Deutschland werden neuerdings «Isotopenkurse» von der Gesellschaft Deutscher Chemiker abgehalten. Neuere Monographien und Sammelreferate vermitteln zusammenfassende Übersichten über kernchemische bzw. radiochemische Fragen⁵.

⁴ R. WILLIAMS und Mitarbeiter, J. Chem. Educat. 26, 210, 310, 667 (1949), 28, 8 (1951); T. OVERMAN, J. Chem. Educat. 28, 2 (1951); M. CLARK, J. Chem. Educat. 28, 4 (1951); E. CURTIS, J. Chem. Educat. 28, 21 (1951); I. PERLMAN und T. SEABORG, siehe ²; D. CORYELL und W. IRVINE, siehe ². Die Special Training Division des Oak Ridge Instituts of Nuclear Studies hält neuerdings regelmäßige Unterrichtskurse ab (siehe Chem. Eng. News 1953, 586; Chem. Ind. 5, 145, 1953).

⁵ W. HEISENBERG, *Die Physik der Atomkerne*, Vieweg, Braunschweig 1949; W. RIEZLER, *Einführung in die Kernphysik*, Hübner, Berlin-Buxtehude 1950; W. FINKELNBURG, *Einführung in die Atomphysik*, Springer, 1951; O. HAHN, *Künstliche neue Elemente*, Verlag Chemie, 1948; P. SCHREIBER, *Nucleonics* 2, No. 1, 33 (1948); P. SÜE, *Dix ans d'application de la radioactivité artificielle*, Soc. Ed. Sci., Paris 1948; J. ARROL, *Research* 2, 253 (1949); F. CURTIS, *Measurements of Radioactivity National Bureau of Standards*, Circ. 473; C. v. WEIZSÄCKER, *Angew. Chem. (A)* 59, 105 (1947); W. BOTHE, *Angew. Chem. (A)* 59, 108 (1947); J. BORKOWSKI, *Anal. Chem.* 21, 348 (1949); L. MEYER-SCHÜTZMEISTER, *Naturwiss.* 37, 501 (1950); G. FRIEDLÄNDER und W. KENNEDY, *Introduction to Radiochemistry*, John Wiley, New York 1949; T. SEABORG, KATZ und MANNING, *The Transuranium Elements*, Research Papers, McGraw-Hill, New York 1949; P. MOON, *Artificial Radioactivity*, New York, Cambridge University Press, London 1949; C. AEDERSOLD, *ASME-Paper No. 49 bis A 59* (1950), Address before the Society for Non-Destructive Testing, 26. 10. 1950; W. IRVINE, *Anal. Chem.* 21, 364 (1949); *Atomic Energy Commission (AEC): International Bibliography of Atomic*

Die Anwendungsmöglichkeiten radioaktiver Isotope

Die wichtigsten Verwendungsmöglichkeiten der Radioisotopen bestehen entweder in ihrer Benutzung als *Strahlungsquellen* oder als *radioaktive Indikatoren (tracer)*.

Verwendung der Radioisotopen als Strahlungsquelle

Von dieser Verwendungsart gibt es in der *medizinischen Radiologie* und in der *Strahlungsbiologie* zahlreiche Anwendungen, weiterhin gehören in dieses Gebiet die schon erwähnte *Strahlungschemie* und viele *technologisch-radiologische* Anwendungsgebiete, wie z. B. zerstörungsfreie Werkstoffprüfungen usw. Auch die Beseitigung unerwünschter elektrischer Aufladungen, besonders in der Papier- und Textilindustrie oder der Oberflächenladungen in Mikrowaagen und Gaswaagen, gehört in dieses Anwendungsgebiet. Man verwendet als solche «static eliminators», besonders in England das Radioisotop ²⁰⁴Tl (0,78-MeV- β -Strahler mit einer Halbwertszeit von 2,7 Jahren), welches man auf Kupferfolien elektrolytisch niederschlägt und zum Schutz mit einer dünnen Zinkschicht elektrolytisch überzieht. Man erhält bei diesen in Harwell hergestellten Eliminatoren Oberflächenaktivitäten bis zu 0,5 m C/cm². Für die Beseitigung störender Ladungen in der Textilindustrie – vor allem beim Spinnprozeß – kommt man schon mit wesentlich geringeren Aktivitäten aus⁶.

Die technologischen Anwendungen nützen die Durchdringungsfähigkeit der von den Radioisotopen ausgehenden γ - oder β -Strahlung und ihre Schwächung beim Durchgang durch Materie aus.

So ist beispielsweise die *Dickenmessung* dünner Schichten mit Hilfe von Radioisotopen auf diese Weise sehr ele-

Energy, Vol. II: *Scientific Aspects* (mit 24000 Literaturzitaten), Columbia University Press, New York 1950; R. GLASCOCK, *Labelled Atoms*, Interscience Publishers, New York 1951; K. FEARNSIDE und Mitarbeiter, *Applied Atomic Energy*, Temple Press, 1951, Chem. & Ind. 1952, 920; R. WILLIAMS, *Principles of Nuclear Chemistry*, Van Nostrand, New York 1950; D. CORYELL und N. SUGARMAN, *Radiochemical Studies—The Fission Products*, 3 Bände, McGraw-Hill, 1951; L. GORDON, (*Nucleonics*) *Anal. Chem.* 21, 96 (1949), 23, 81 (1951); T. SEABORG und H. TEMPLETON, *Ann. Rev. Physic. Chem.* 2, 99 (1951); H. SELIGMAN, *Chem. & Ind.* 1951, 724; *Isotopes—A Five Year Summary of US Distribution*, AEC, Oak Ridge 1952; E. BRODA, *Advances in Radiochemistry and in the Method of Producing Radioelements by Neutron Irradiation*, Cambridge University Press, London 1952; L. MEITNER, *Angew. Chem.* 64, 1 (1952); J. HILLER und A. JAKOB, *Die Radio-Isotope*, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1952; *Radioactive Applications of Industrial Significance*, TJD 5078, Office of Technical Services, Department of Commerce; K. CLUSIUS, *Verhandlungen der Schweizer Naturforschenden Gesellschaft* 1950, 33; E. KRUSE, *Chem.-Ing.-Techn.* 24, 45 (1952); R. BRADFORD, *Radioisotopes in Industry*, Reinhold Publishing Corp., New York 1953; *Radioisotopes in Industry*, *Times Sci. Rev.* 12, Spring 1953; E. ZIMEN, *Angewandte Radioaktivität*, Springer, 1952; *Atomic Energy Research Establishment (AERE): Bimonthly Publications Ministry of Supply; Annual Review of Nuclear Science*, Vol. I (1952), *Annu. Rev. Inc.; AEC: Nuclear Science Abstracts; AEC: Semiannual Report of the United States Energy Commission*; G. VON HEVESY und F. PANETH *Lehrbuch der Radioaktivität*, Barth, Leipzig 1928; K. SCHWEITZER und M. JACKSON, *J. Chem. Educat.* 29, 513 (1952).

⁶ Siehe auch: D. GRAVES, *Metal Progr. Nov.* 1952, 94; L. PUTMAN, *Research* 5, 369 (1952).

gant möglich⁷, wobei man von dem Prinzip Gebrauch macht, daß die von einem dünnen Blech usw. durchgelassene Strahlungsintensität umgekehrt proportional der Schichtdicke ist. Der Vorteil der radioaktiven Methode besteht darin, daß kein mechanischer Kontakt mit allen seinen Nachteilen notwendig ist und bei der Dickenmessung kontinuierlich gemessen und auch registriert werden kann (z. B. kann man den durch die Strahlung in einer Ionisationskammer bewirkten Ionisationsstrom nach Verstärkung mit einem Schreiber registrieren; man kann auch eine zweite Ionisationskammer mit einer Isotopenstrahlungsquelle und einem Material standardisierter Schichtdicke mit der ersten zu einer Differenzschaltung kombinieren). Die Auswahl der als Strahlungsquelle zu verwendenden Isotope richtet sich nach der Dicke der Materialprobe und der Durchdringungsfähigkeit der Strahlung. Man kann z. B. das schon genannte ²⁰⁴Tl für Schichtdicken von ca. 30–150 mg/cm² benutzen oder ⁹⁰Sr, ebenfalls einen reinen β -Strahler, für Schichtdicken von ca. 150–800 mg/cm². Viele Materialien, wie Papier, Kunststoffe und dünne Metallschichten, lassen sich damit gut durchdringen. Für besonders leichte Mineralien genügen schwache β -Strahler, wie etwa ³⁵S oder ¹⁴C.

Für schwere Materialien, wie z. B. Stahlplatten usw., verwendet man Isotope mit einer nicht zu intensiven γ -Strahlung. In letzter Zeit hat man nach einem modifizierten Verfahren zur Dickenmessung nicht die durchgelassene, sondern die reflektierte β -Strahlung verwendet, deren Intensität von der Atomnummer und der Dichte des zu untersuchenden Materials abhängig ist⁸. Diese Methode eignet sich besonders gut für die Dickenmessung von *Filmen und dünnen Überzügen auf anderen Metallen* usw. und besitzt noch den Vorteil, daß das zu untersuchende Material nur einseitig zugänglich zu sein braucht.

Für die *zerstörungsfreie Werkstoffprüfung*, z. B. die Untersuchung von Gußstücken, Schweißnähten usw., läßt sich das für die Durchleuchtung häufig angewendete Radium bzw. die Röntgendurchleuchtung in vielen Fällen durch billigere Radioisotope mit γ -Strahlung ersetzen⁹, besonders wenn man *radiographische Methoden*

(γ -Radiographie, Autoradiographie)¹⁰ anwendet. Bei diesen legt man im einfachsten Falle ein zu untersuchendes Muster zwischen eine photographische Platte und eine radioaktive Strahlungsquelle – also das gleiche Prinzip wie bei der entsprechenden Analyse mit γ -Strahlen von Radium oder Röntgenstrahlen. Auf der entwickelten Platte kann man dann die infolge lokal verschiedenen großer Absorption der Strahlen durch das Muster entstandenen Schwärzungsunterschiede auswerten. Als strahlende Isotope sind dazu besonders geeignet Ir 192 (Halbwertszeit 70 Tage, maximale γ -Energie 0,6 MeV), Ta 182 (117 Tage, 0,26 MeV) und Co 60 (5,26 Jahre, 1,33 MeV). Die Radiopräparate können im Uranbrenner wieder reaktiviert werden. In Guß- und Schweißstellen kann man leicht feine Risse und Sprünge, auch Lunker und schwammige Stellen feststellen, weil dort mehr Strahlung als durch die unbeschädigten Werkstoffteile durchtritt. Durchstrahlungen bis zu Wandstärken von 25-mm-Stahl sind bei Verwendung von Co 60 ohne wei-

523 (1950); O. VAUPEL, Technik 5, 155, 285 (1950); A. MORRISON, Metal Progr. 58, No. 1, 80 (1950); Techn. Rdsch. 42, No. 2/6, 27 (1950); R. BERTHOLD, Chem.-Ing.-Techn. 23, 33 (1951); A. TROST, Z. Ver. dtsh. Ing. 93, 4, 73 (1951); L. SCHWINN, Amer. Soc. Test. Mat. Symposium, Philadelphia 1951; Atomics 2, 112 (1951); F. GOTTFELD, Métaux – Corrosion – Industries 26, No. 315, 456 (1951); A. DICKINSON, Steel Process. 37, No. 5, 221, 257 (1951); C. BRACHER, Métaux – Corrosion – Industries 26, 69, 205 (1951); S. BLAIR, Iron Coal Trades Rev. 163, No. 4367, 1349, No. 4368, 1405 (1951); D. HISLOP, Engineering 171, 327 (1951); E. JONES, Steel 128, No. 13, 78 (1951); E. MATTING, Schweißen u. Schneiden 3, Sonder-Nr. Nov., 3 (1951); M. MICHIE, Foundry Trade J. 91, 615 (1951); R. BERTHOLD und A. TROST, Z. Ver. dtsh. Ing. 93, Heft 4 (1951); O. VAUPEL und N. v. WETTERNECK, Metall 5, 293 (1951); H. STAEGGER, Techn. Mitt. Essen 45, No. 2, 41 (1952); HANLE, Z. Ver. dtsh. Ing. 94, Heft 20 (1952); J. HARR, Foundry Trade J. 93, No. 1890, 583 (1952); Metallurgie 45, 28 (1952); K. KAINDL, Mikroskopie 7, 244 (1952); Iron Age 1952, 113; H. JUVAN, Berg- u. hüttenmänn. Mh. montan. Hochsch. Leoben 97, 165 (1952); C. FRITZ, Ver. dtsh. Ing. Nachr. 6, 24, 2 (1952), Industrieblatt 53, 26 (1953); R. BERTHOLD, O. VAUPEL und N. v. WETTERNECK, Stahl u. Eisen 72, 492 (1952).

¹⁰ G. TAMANN und G. BANDEL, Arch. Eisenhüttenwesen 6, 293 (1932/33); Stahl u. Eisen 53, 80 (1933); Z. Metallkde. 25, 153, 207 (1933); E. STEPHENS und N. LEWIS, Physic. Rev. 69, 43 L (1946); T. WESTERMARK, Nature 164, 1086 (1949); M. McDONALD und Mitarbeiter, Science 107, 550 (1948); MARTON und ABELSON, Nucleonics 1, No. 2, 52 (1947); F. KAISER, Trans. ASM 27, 403 (1939); CARNEGIE Inst. Techn. Amer. Progr. Rep. Juli 1947, Juli 1948; J. SYNDER, Science 105, 241 (1947); H. YAGODA, Radioactive Measurements With Nuclear Emulsions, Wiley, New York 1949; C. EVANS, Nucleonics 2, 52 (1948); A. GORMAN, Nucleonics 2, 30 (1948); A. MORRISON, Non-Destructive Testing 1947, 24; C. AEDERSOLD, Amer. Soc. Test. Mat. 1950; W. CZYGAN, Iron Age 166, No. 8, 68 (1950); Atomics 1, 108 (1950), 2, 112 (1951); H. HERZ, Nucleonics 9, No. 3, 24 (1951); E. BUTTON und Mitarbeiter, Nucleonics 9, No. 5, 34 (1951); T. BURWELL und F. MURRAY, Nucleonics 9, No. 3, 24 (1951); H. WEIL und J. WILLIAMS, Angew. Chem. 63, 457 (1951); H. GUEST, Radioisotopes Industrial Applications, Toronto 1951; M. HILLERT, Nature 168, 59 (1951), Research 5, 192 (1952); K. KAINDL und A. MATHIASCHITZ, Werkstoffe u. Korr. 2, 268 (1951); M. MICHIE, Iron Coal Trades Rev. 162, 1493 (1950), 163, 23 (1951); Eldorado Mining and Refining Co., Ltd.: Handbook of Radiography, Ottawa 1951; C. CHAUSSIN, Métallurgie Constr. Mécan. 84, Jan., 35, 39, Febr., 52, 99 (1952); S. EASTWOOD, Nucleonics 9, No. 1, 50 (1951); C. PENNOCK, Amer. Foundryman 21, 260 (1952); E. HOPKINS, U.K.S.M. Memo No. 153/48; Conference on Industrial Uses of Radioactive Isotopes, CRIB 405 (Jan. 1949); A. KOHN, Rev. Mét. 48, 226 (1951); D. KIRSHENBAUM und Mitarbeiter, Anal. Chem. 23, 1440 (1951); V. RIGUEY und F. BAXTER, Non-Destructive Testing 11, 34 (1952); E. RABINOWICZ, Nature 170, 1029 (1952); M. FALK, Atomics 3, 249 (1952).

⁷ C. AEDERSOLD, Proc. Amer. Soc. Test. Mat. 48, 527 (1940); W. IRVINE, Anal. Chem. 21, 367 (1949); W. KOLB, Stahl u. Eisen 72, 945 (1952); Modern Plastics 29, No. 2, 141, 213 (1951); J. ANTAL und H. WEDER, Rev. Sci. Instr. 23, 424 (1952); J. DELMONTE, Modern Plastics 29, No. 8, 141, 146 (1952); A. TROST, Stahl u. Eisen 72, 941 (1952); Chem.-Ing.-Techn. 24, 163 (1952); TH. WUPPERMANN, DBP 847 203, K. 42b, Gr. 11 (1952); R. BERTHOLD, Chem.-Ing.-Techn. 24, 163 (1952).

⁸ C. AEDERSOLD, siehe ⁷; C. CLAPP und S. BERNSTEIN, Gen. Electr. Rev. 53, No. 11, 39 (1950); R. DIXON, Atomics 2, 273 (1951); E. CLARKE und E. BARBOUR, Electr. Eng. (New York) 70, 35 (1951); S. EASTWOOD, siehe L. PUTMAN, Research 5, 372 (1952).

⁹ A. JOHNSON, J. Appl. Physics 12, 304 (1941); M. DE COUREL, Docum. Métall. 1950, No. 6, 47; E. BIRCHMALL und O. PHILBROCK, Iron Age 164, No. 19, 77, 174 (1949); C. AEDERSOLD, Non-Destructive Testing 9, No. 3, 10 (1950/1951); E. PULLIN, Welding 18, 166 (1950); A. GROWTH, Handbook of Industrial Radiology, E. Arnold, London 1949; P. GROVE, Iron Coal Trades Rev. 157, 1249 (1948); E. JOHNSTON, J. Res. Development Brit. Cast Iron Res. Ass. 3, No. 8,

tercs möglich. Ein besonderer Vorteil der Durchstrahlung mit Radioisotopen liegt darin, daß man sehr viele Werkstücke gleichzeitig prüfen kann, indem man z. B. eine ganze Reihe Gußstücke mit hinterlegten Filmen kreisförmig um einen zentral angebrachten γ -Strahler herum aufstellt.

Übrigens kann man auch so vorgehen, daß man das Radioisotop mit Fett gemischt unter hohem Druck einpreßt und nach dem Abwischen des Fetts die photographische Platte auflegt.

Auch *Entmischungsvorgänge in Metallschmelzen* kann man radiographisch untersuchen, indem man der Schmelze sehr kleine Mengen von Radioisotopen zusetzt, das Metall nach dem Erkalten poliert, auf eine photographische Platte legt und nach deren Entwicklung das Schwärzungsmuster auswertet. Bei der General Electric Co. wurde mit radioaktivem W 185 die Verteilung von Wolfram in den Dendriten einer Legierung von 70% Ni, 25% Cr und 5% W radiographisch ermittelt. In Kobaltlegierungen konnte man auf ähnlichem Wege feststellen, daß das Wolfram im allgemeinen mit den Dendriten verbunden ist.

Die Absorption der von einem Radioisotop ausgehenden Strahlung kann man natürlich auch noch für die Kontrolle vieler technischer Operationen ausnutzen. So kann man, um nur einige wenige Beispiele zu nennen, die *Füllhöhe von Flüssigkeiten oder Schmelzen* in Kesseln, Tanks, Öfen usw. messen, registrieren und steuern¹¹, entweder durch Messung der Strahlenschwächung oder Registrierung der bei der Absorption von γ -Strahlung entstehenden Sekundärstrahlung oder indem man einen γ -Strahler in einem Schwimmer auf den Flüssigkeitsspiegel anbringt und seine Strahlung außerhalb des Tanks mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr verfolgt.

Zur Messung der *Größe unregelmäßig geformter Oberflächen* bringt man die Probe zwischen eine gleichmäßige, ebene Oberfläche einer Strahlungsquelle und eine Elektrode, welche zu einem Anzeigergerät führt¹². Als Strahler kann man zweckmäßig Polonium verwenden, dessen γ -Strahlung schon durch äußerst dünne Schichten des Materials absorbiert wird.

Die Abnahme bzw. das Verschwinden von Strahlung kann man zur Feststellung des *Abnutzungsgrades von feuerfesten Wänden in Schmelzöfen* benutzen, indem man – eventuell an verschiedenen Stellen – Co-60-Präparate in die Ofenwand einbaut und deren Strahlung von außen mißt. Wenn das Co-Präparat infolge der Wandabnutzung angegriffen wird, so verschwindet die Strahlung¹³.

Bei der *Markierung von Stoffen bzw. Mischungen* mit Radioisotopen, besonders auch von in Bewegung befindlichen Systemen, kommt es nicht auf die chemischen

Eigenschaften dieser Isotope an, sondern es handelt sich dabei im Prinzip um den Ersatz eines Nachweisverfahrens durch ein anderes, besonders empfindliches. Einige Beispiele dazu:

Bei der *Kontrolle des Hochofenprozesses*¹⁴ wurde die Durchsatzgeschwindigkeit des Gebläsewindes vom Eintritt bis zur Gicht und die Verweilzeit der Gase im Ofen mit Hilfe von Radon bestimmt¹⁵. Nach dem gleichen Prinzip kann man auch z. B. die *Wirksamkeit von Entlüftungsanlagen* prüfen (etwa mit A 41 und Xe 133)¹⁶ oder *Leckstellen in unterirdischen Wasser-, Gas- oder Ölleitungen, Kabeln* usw. ermitteln, etwa mit Äthyl- oder Methylbromid, das mit Br 82 markiert ist¹⁷; man kann auch den *Verlauf unterirdischer Wasserläufe* damit verfolgen (mit 86 RbCl)¹⁸. Die sonst schwierige Feststellung der *Verteilung abgestreuter Insektizide* kann man mittels beigemischter radioaktiv markierter öllöslicher Mn-Verbindungen, deren Aktivität am Boden gemessen wird, mit einer Empfindlichkeit von 10 g/ha messen¹⁹.

Man hat die *Durchströmungsgeschwindigkeit in Kläranlagen* mit Hilfe von ²⁴NaCl verfolgt²⁰ (der übliche Nachweis mit zugesetzten Farbstoffen stößt auf Schwierigkeiten, weil diese entweder in trüben Wässern nicht zu erkennen sind oder von den Filtersubstanzen adsorbiert werden).

Wichtig sind Untersuchungen mit Radioisotopen zum *Studium von Reibungsvorgängen zwischen Metallen und ihrer Beeinflussung durch Schmiermittel* geworden. Die sehr kleinen Mengen von Metallen, die selbst bei harten Metallen während der Reibung gegenseitig ineinander übergehen, kann man durch Zusatz von Radioisotopen bestimmen²¹. Man kann bei solchen Untersuchungen z. B. Kolbenringe mit Radioisotopen überziehen oder sie in einem Urانبrenner radioaktiv machen und dann den Gehalt an radioaktivem Eisen oder etwa Chrom bei verchromten Stücken in Schmieröl laufend ermitteln (was auch durch Kombination mit radiographischen Methoden möglich ist). Man erhält so wertvolle Aufschlüsse auch über die *Wirksamkeit von Schmiermitteln*.

¹⁴ W. LOONZ, Stahl u. Eisen 72, 509 (1952); W. VOICE, siehe ¹³, Steel 129, No. 11, 102, 104, 106 (1951); GILLINGS und W. VOICE, J. Iron Steel Inst. 162, 336 (1949).

¹⁵ R. MAYORCAS und W. THIRING, Nature 152, 3868, 723 (1937); W. VOICE, J. Iron Steel Inst. 163, 312 (1950), 166, 315 (1950), Research 4, 418 (1951).

¹⁶ J. GUERON, Nucleonics 9, No. 5, 43 (1951).

¹⁷ J. GUERON, siehe ¹⁶; E. HULL und W. KENT, Ind. Eng. Chem. 44, 2749 (1952); A. MONTENS, Gas- u. Wasserfach 93, 411 (1952); Canad. Chem. Process. 36, No. 7, 60 (1952); W. KLEIN, Eng. Dig. 13, No. 6, 176 (1952); Iron Age, 26. 3. 1953, 156; A. GEMANT, J. Appl. Physics 24, 93 (1953).

¹⁸ K. FEARNside, siehe ⁵.

¹⁹ W. IRVINE, Anal. Chem. 21, 364 (1949).

²⁰ R. GARDENER, Mod. Ind. 1948, 15; A. THOMAS und S. ARCHIBALD, Proc. Amer. Soc. Civil Eng. 77, 8, 84, 1/12 (1951); KNOP, Wasserwirtschaft 41, 117 (1950/51).

²¹ T. BURWELL und W. IRVINE, J. Appl. Physics 15, 459 (1944); N. GREGORY, Nature 157, 443 (1946); T. BURWELL, Nucleonics 1, 38 (1947); T. BURWELL und F. MURRAY, Nucleonics 6, No. 1, 34 (1950); R. JACKSON und Mitarbeiter, siehe Chem. Eng. News 29, 4850 (1951); BOWDEN und TEDEN, Proc. Roy. Soc. A 161, 371 (1939); E. RABINOWICZ (Auszug), Stahl u. Eisen 73, 427 (1953); T. BURWELL und O. STRANG, Metal Progr. 1951, 69.

¹¹ P. SCHREIBER, Nucleonics 2, No. 1, 33 (1948); D. McCUTCHEON, Non-Destructive Testing 7, No. 3, 7 (1948/49); J. COMBERG, Physic. Rev. (2) 83, 875 (1949); R. BERTHOLD, Chem.-Eng.-Techn. 23, 33, 65 (1951), Bull. Amer. Physic. Soc. 26, No. 4, 11 (1951).

¹² M. BLAN und R. CARLIE, Electronics 21, 78 (April 1948).

¹³ W. VOICE, J. Iron Steel Inst. 167, 157 (1951).

Solche Untersuchungen²² sind wertvoll und geben Aufschlüsse über die Abhängigkeit des Abriebs vom Druck und der Härte und ergeben zum Beispiel, daß manche technisch verwendeten schwefelhaltigen Schmierölsätze einen sehr dünnen, aber sehr fest haftenden Oberflächenfilm bildeten, durch den eine katalytische Oxydationswirkung des Metalls auf das Schmieröl verhindert wurde.

Der Abrieb von Hartmetallschneiderwerkzeugen²³ aus Wolframcarbid (~ 86%) mit Titancarbid (3,5 bis 4,7%), in einem Falle noch mit 2,5% TaC, und Co als Binder ist ganz neuerdings wieder radiometrisch in der Weise untersucht worden²⁴, daß die Hartmetallwerkzeuge einer einstündigen Neutronenbestrahlung von 10^{12} n/cm²/s ausgesetzt wurden. Neben Co 60, Ti 51 und Ta 182 werden die zum Nachweis am geeignetsten Wolframisotope W 185 und W 187 gebildet. Die Aktivität wurde mit dem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr bzw. autoradiographisch gemessen.

Auch bei der Bestimmung des Verschleißes von Drahtziehformen aus W und Co (10 : 1) wurden diese von BUTTON, DAVIES und TOURRETT²⁵ in einem Uranbrenner bis zu einer Aktivität von 500 m C aktiviert. Unter Benutzung verschiedener Schmiermittel wurden Drähte aus Cu mit den aktivierten Drahtziehformen gezogen und die Aktivität bestimmt. Die Abnutzung betrug für 30 cm Drahtlänge etwa 3×10^{-8} g.

Die Empfindlichkeit der radiometrischen Methoden ist außergewöhnlich groß, besonders natürlich dann, wenn die verwendeten Radioisotope eine hohe spezifische Aktivität (= Aktivität/g) aufweisen. Beispielsweise läßt sich durch seine β -Strahlung Phosphor noch in einer Menge von 10^{-15} g mit einem Zählrohr nachweisen. Diese hohe Empfindlichkeit gestattet Untersuchungen in vielen Fällen, wo andere, z. B. mikrochemische Methoden längst versagen.

In den letzten Jahren sind radioaktive Verfahren auch bei der Untersuchung der Aufbereitungsverfahren von Erzen eingeführt worden²², besonders durch das Richards Mineral Engineering Laboratory, Cambridge (Mass.), und die Stamford Research Laboratories of the American Cyanamid Co. in Stamford (Conn.). Überwiegend ist man damit beschäftigt, mit Radioisotopen Flotationsvorgänge im Hinblick auf deren großen Umfang (schätzungsweise werden täglich 250 000 t Erz flotiert!) zu untersuchen, d. h. mit «markierten» Verbindungen die hier so wichtigen Grenzflächenerscheinungen zu studieren und weiter aufzuklären. Aber auch mechanische Trennverfahren

wie die mechanische Auslese von hochwertigem Erz von Gangart kann man dadurch verbessern, daß man an eine Neutronenaktivierung der Erze eine automatische Erz-auslese anschließt.

In diesem Zusammenhang sei auch auf neuere Arbeiten hingewiesen, die sich mit der *Nutzbarmachung und Trennung von Mineralien auf Grund induzierter Radioaktivität durch Neutronenbestrahlung* beschäftigen²⁶. Natürliche radioaktive Mineralien kann man ja schon durch ihre Strahlung nach empfindlichen Methoden entdecken – bei der Suche nach Uranerzlagern macht man davon Gebrauch^{26a}. Im Brookhaven National Laboratory wurden 150 Proben von 51 Mineralien im Uranbrenner mit Neutronen bombardiert und auf Grund der induzierten Aktivitäten mit den von entsprechenden reinen Verbindungen berechneten verglichen.

Die *eigentlichen «tracer»-Methoden* (Radioindikatorenmethoden), insbesondere in der analytischen Chemie, beruhen bekanntlich darauf, daß die Radioisotopen das gleiche chemische Verhalten wie die stabilen Isotopen des gleichen Elementes aufweisen und ohne Störung alle dessen Reaktionen mitmachen, und daß man sie in kleinsten Mengen durch ihre Strahlung nachweisen kann. Sie sind gewissermaßen die «Spione» in der Gemeinschaft der normalen Isotope, begleiten diese bei allen Vorgängen und werden dabei durch keine physikalischen oder chemischen Einwirkungen zerstört. Man setzt sie – als Element oder Verbindung – dem stabilen Element bzw. dessen Verbindung zu, man markiert, etikettiert (*to label*) die stabilen Partner und erhält durch den höchstempfindlichen Nachweis der radioaktiven Teilnehmer jederzeit Aufschluß über den Ablauf der zu untersuchenden Vorgänge. Der wesentliche Vorteil der radioaktiven Indikatormethoden ist einmal ihre große Empfindlichkeit, zum anderen ihre spezifische Wirkung, weil die radioaktiven Begleiter unabhängig von allen übrigen Partnern und deren Reaktionen verfolgt und nachgewiesen werden können. Die Empfindlichkeit der *tracer*-Methode durch Messung der ausgesandten Strahlung ist außergewöhnlich groß und natürlich abhängig von der Halbwertszeit, also der der Zerfallsgeschwindigkeit des Radioisotops. Von kurzlebigen Isotopen, wie z. B. Na 24, lassen sich noch 4×10^{-10} g nachweisen! Weiterhin hängt die Empfindlichkeit von der ausgesandten Strahlungsintensität ab (wobei noch darauf zu achten ist, daß weiche β -Strahlung von sehr geringem Durchdringungsvermögen, wie z. B. von Cl 34 mit 0,14 MeV, schon von der zu untersuchenden Probe erheblich und von Al-Folien von 100 μ Dicke ganz absorbiert wird).

²² L. CLARK und Mitarbeiter, J. Appl. Physics 14, 428 (1946); L. PINOTTI und Mitarbeiter, Quart. Trans. SAE 3, 364 (1949); Petr. Eng. 21, No. 6, 3 (1949); E. BUTTON und Mitarbeiter, Nucleonics 9, No. 5, 34 (1951); T. BURWELL und F. MURRAY, siehe ²¹.

²³ E. MERCHANT und J. KRABACHER, J. Appl. Physics 22, 1507 (1951).

²⁴ B. COLDING und G. ERWALL, Nucleonics 11, No. 2, 46 (1953).

²⁵ S. CARR (AERE Report), *Radioactive Isotopes in Mineral Dressing Research Ministry of Supply Harwell 1952* (mit vielen Literaturangaben); Min. J. 9. 5. 1952, 473; 26. 9. 1952, 340; 16. 1. 1953, 70.

²⁶ M. GAUDIN und Mitarbeiter, Min. & Metallurgy 1948, 432, Bull. Inst. Min. Met. No. 552, 29 (1952); Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 187, 495 (1950); E. SENFLE und Z. LEAVITT, Nucleonics 6, No. 5, 54 (1950); A. KAUFMAN, Can. Min. & Met. Bull. 43, 450 (1950); E. SENFLE und A. GAUDIN, Nucleonics 8, No. 5, 53 (1951).

^{26a} R. MENKE, U. S. Pat. 2551449 (1951); F. BICHONNEK (tschechisch), Ref. Z. anal. Chem. 137, 201 (1952). Die Minerals Engineering Co. in Grand Junction (Colo.) liefert ein Gerät, welches den Gehalt an Uranoxyd direkt in Prozenten abzulesen gestattet (Eng. Min. J. 1953, 165).

Im Hinblick auf den außerordentlich großen und sich ständig steigernden Umfang, den die Anwendung der *tracer*-Methode genommen hat, können im Rahmen dieses Übersichtsberichtes nur einige charakteristische Anwendungsbeispiele erwähnt werden. Im übrigen wird auf Monographien und Sammelreferate über dieses Gebiet verwiesen²⁷.

In der sogenannten radiometrischen Analyse fällt man den zu bestimmenden Stoff mit einem radioaktiv markierten Füllungsmittel aus – z.B. Ag mit KJ, welches mit radioaktivem Jod markiert ist²⁸ – und berechnet seine Menge aus der Aktivität des Niederschlags oder der Aktivitätsabnahme der überstehenden Lösung.

Die verschiedenen Modifikationen der *tracer*-Analyse können hier nur gestreift werden, Einzelheiten unter²⁷.

Die sogenannte «Verdünnungsanalyse» (*isotope dilution analysis*) bietet besondere Vorteile dann, wenn entweder die zu untersuchende Substanz in äußerst kleiner Konzentration vorliegt oder von anderen Reaktionsteilnehmern nicht quantitativ abgetrennt werden kann. Man setzt dann einem Gemisch verschiedener Verbindungen die zu untersuchende Verbindung, welche ein Radioisotop in einem bekannten Verhältnis zum stabilen Element enthält, zu und mißt die Änderung des Verhältnisses infolge der Verdünnung, die durch die Menge des schon im System vorhandenen Elements bewirkt wird. Aus dieser Änderung kann man die ursprünglich im Gemisch vorhandene Gesamtmenge der Verbindung berechnen. Das zu analysierende Muster muß chemisch rein sein. Die Genauigkeit der Methode, die vom Verdünnungsgrad, nicht aber von der Konzentration im Ausgangsmaterial abhängt, beträgt etwa 1%. Sie ist für Analysen in schwer zu trennenden Gemischen besonders geeignet und wird besonders in der Biochemie häufig verwendet²⁹.

²⁷ R. EHRENBURG, *Radiometrische Methoden*, in *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, I, Leipzig 1933; W. RIEZLER, *Angew. Chem.* (A) 59, 113 (1947); J. MATTAUCH, *Angew. Chem.* (A) 59, 37 (1947); R. FLEISCHMANN, *Angew. Chem.* 61, 277 (1948); C. AEBERSOLD, *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.* 48, 527 (1948); W. WILSON, C. NIER und P. RUMANN, *Symposium on Preparation and Measurement of Isotopic Tracers*, J. W. Edwards, Ann Arbor (Mich.) 1946; G. v. HEVESY, *Radioactive Indicators*, Interscience Publishers, New York 1948; E. YANKWICH, *Anal. Chem.* 21, 318 (1949); N. SCHACHT, *Angew. Chem.* 61, 465 (1949); E. BOYD und N. HUME, *Radiochemical Analytical Methods—Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, Chapter 28; H. YAGODA, *Radioactive Measurements With Nuclear Emulsions*, John Wiley, New York 1949; F. LOT, *Les isotopes radioactifs*, Paris 1951; K. SCHWEITZER und B. WHITNEY, *Radioactive Tracer Techniques*, Van Nostrand Co., New York 1949; W. SRI, *Isotopic Tracers and Nuclear Radiations*, McCraw-Hill, New York 1949; E. BRODA, *Österr. Chem.-Ztg.* 52, 7 (1951), auch *Österr. Chem.-Ztg.* 51, 33 (1950); M. GARRISON und G. HAMILTON, *Chem. Rev.* 49, 237 (1951); C. WAHL und A. BONNER, *Radioactivity Applied to Chemistry*, John Wiley, New York 1951; *Isotope Technique Conference*, Oxford 1951, *Proceedings*, Vol. II: *Industrial and Allied Research Applications*, London 1952; W. KENNEDY, *Radioactive Atoms and Isotopic Tracers*, 26th Annual Priestley Lectures, Pennsylvania State College, 1952; L. PUTMAN, *Research* 5, 368 (1952); H. GÖTTE, *Chem.-Ing.-Techn.* 24, 204 (1952).

²⁸ P. SÜZ, *Bull. Soc. Chim. France* 1947, 405, auch 1946, 102.

²⁹ Siehe etwa: D. KAMEN, siehe ²⁶; C. WAHL und A. BONNER, siehe ²⁷; D. RITTENBERG und L. FORSTER, *J. Biol. Chem.* 127, 285, 291, 333, 385 (1938), 133, 737 (1940); C. HENRIQUES und C. MAR-

Bei der sogenannten «Aktivitätsanalyse» (*activity analysis*)³⁰ bestimmt man ein einzelnes Radioisotop in einem Gemisch mehrerer radioaktiver Elemente durch die Art und den Betrag seiner Strahlung – ausgedrückt als absolute Aktivität oder in Prozenten der Gesamtaktivität aller anwesenden radioaktiven Elemente. Solche Bestimmungen sind z. B. für die Analyse der zahlreichen Spaltprodukte von U 235 von großer Bedeutung. Auf die Einzelheiten der quantitativen Durchführung dieser Analysenmethode, die Probenahme, die Auswahl der inaktiven Trägerisotope (*carrier isotopes*) und die Methodik der Strahlungsmessung kann hier nicht näher eingegangen werden. Wenn keine umfangreichen Trennoperationen erforderlich sind, so lassen sich Analysen oft sehr schnell durchführen. Man konnte z. B. den Niobgehalt in einem Gemisch mit Zirkonium und seltenen Erden in einer Stunde quantitativ ermitteln.

In der «Aktivierungsanalyse» (*activation analysis*)³¹ induziert man Radioisotope, indem man die zu untersuchende Probe mit hochenergiereichen Teilchen aus einem Teilchenbeschleuniger oder besser mit Neutronen aus einem Uranbrenner bestrahlt. Man identifiziert die erzeugten Radioisotope durch ihre spezifische Strahlung (Halbwertszeit, Energieverteilung, Art und Vorzeichen der ausgesandten Strahlen) und kann daraus qualitative und quantitative Schlüsse ziehen. Man konnte beispielsweise nach dieser Methode 0,001 γ As quantitativ nachweisen³². Die recht empfindliche Analysenmethode setzt allerdings das Vorhandensein eines Uranbrenners (*reactors*) voraus und wird deshalb nur in Zusammenarbeit mit den großen, mit Uranbrennern ausgestatteten Forschungsstellen in den USA und England (Harwell) durchgeführt. Besonders in den USA wird jedoch diese Methodik im Hinblick auf die weiteren in Betrieb kommenden kleineren Uranbrenner immer weitere Verbreitung finden. Das zu untersuchende Element muß zum Nachweis geeignete radioaktive Isotope besitzen, und aus anderen mitanwesenden Elementen dürfen durch die Bestrahlung keine Radioisotope entstehen, deren Strahlungseigenschaften denjenigen der zu messenden Isotope zu ähnlich sind.

GUETTI, *Anal. Chem.* 18, 476 (1946); E. YANKWICH, siehe ²⁷; A. ABRAMS, *Arch. Biochem.* 30, 44 (1951); H. GÖTTE, *Chem.-Ing.-Techn.* 24, 207 (1952); O. KIRSCHENBAUM und V. GROSSE, *Trans. ASM* 45, 758 (1953).

³⁰ Siehe z. B. N. HUME, *Anal. Chem.* 21, 322 (1949).

³¹ Siehe z. B. E. BOYD, *Anal. Chem.* 21, 335 (1949); W. RIEZLER, *Z. Naturforsch.* 4a, 545 (1949); C. WAHL und A. BONNER, siehe ²⁷; C. AEBERSOLD, siehe ²⁷; W. LEDDICOTTE und A. REYNOLDS, *Nucleonics* 8, No. 3, 62 (1951); O. MEULHOUSE und E. THOMAS, *Nucleonics* 7, No. 1, 9 (1950); D. GOLDBERG und H. BROWN, *Anal. Chem.* 22, 308 (1950); J. TAYLOR und W. HARRIS, *Nucleonics* 6, No. 4, 54 (1950); P. LONG, *Analyst* 76, 644 (1951); A. SMALES, *Chem. Age* 23, 1459 (1951); E. HUDGENS und C. NELSON, *Anal. Chem.* 24, 171, 1472 (1952); T. KELLEY und Mitarbeiter, (*Ref.*) *Anal. Chem.* 24, 1523 (1952); J. ATCHINSON und H. BLAMER, *Anal. Chem.* 24, 1812 (1952); J. DELBECQ und H. YUSTER, *Anal. Chem.* 25, 350 (1953); W. HERR, *Angew. Chem.* 64, 679 (1952); G. EICHHOLZ, *Nucleonics* 10, No. 12, 58 (1952); *Chem. Abstr.* 46, 7468 (1952), 47, 2638 (1953); E. HUDGENS und J. DARAGIAN, *Nucleonics* 10, No. 5, 25 (1952).

³² A. SMALES und D. PATE, *Analyst* 77, 717 (1952).

Die Untersuchung von *Austauschreaktionen* und *Diffusionsvorgängen* mittels radioaktiver Isotope ist von großer Bedeutung geworden, besonders in der *Metallkunde* und *Metallurgie*.

Da sich Atome mit gleicher Elektronenkonfiguration chemisch nicht unterscheiden, konnte man beispielsweise die *Selbstdiffusion* früher experimentell nicht untersuchen. Die Selbstdiffusion bei verschiedenen Temperaturen ist wichtig wegen der Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch thermische und mechanische Behandlung. Sie wurde schon frühzeitig durch VON HEVESY mit natürlichen Radioisotopen, z. B. mit radioaktivem Blei, untersucht^{32a}.

Zuden Diffusionsmethoden gehört auch die von HAHN³³ schon frühzeitig entwickelte «*Emaniermethode*». Bei dieser verfolgt man die Diffusion eines fremden gasförmigen Elements, wie etwa ThEm, und den Austritt desselben aus der Oberfläche. Änderungen der inneren Struktur des Metalles bewirken dann eine sprunghafte Änderung des Emanationsaustritts.

Mit der Verfügbarkeit von künstlichen Radioisotopen ließen sich die Methoden zur Bestimmung der Selbstdiffusion wesentlich verfeinern und erweitern³⁴. Man kann auf einem Metall zunächst (durch Aufdampfen oder elektrolytisch) eine dünne Schicht einer definierten Isotopenzusammensetzung aufbringen. Diese kann man übrigens auch durch Bestrahlung der Oberfläche mit positiven Teilchen erzeugen (nicht mit γ -Strahlen oder Neutronen, weil diese über die Oberflächenschicht hinaus in das Metallinnere eindringen würden).

Nach Messung der Oberflächenaktivität kann man das Metall erhitzen, wobei die radioaktiven Atome in das Innere diffundieren. Aus der daraus resultierenden Abnahme der Oberflächenaktivität kann man auf den Selbstdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur schließen. Die Messungen ergeben interessante Ergebnisse, z. B. daß die Selbstdiffusionskoeffizienten häufig um Größenordnungen kleiner als die Fremddiffusionskoeffizienten sind und ihre Größe durch Beimengungen stark anwächst. Da die Selbstdiffusion maßgeblich von der Fehlordnung im Kristallgitter beeinflusst wird und

andererseits die Fehlordnung für wichtige Eigenschaften, wie Leitvermögen, Reaktionsfähigkeit usw., verantwortlich ist, so gewinnt die Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten – die, wie erwähnt, mit anderen Methoden als den radioaktiven nicht ermittelt werden konnte – erhöhte Bedeutung für die Feinstruktur in Metallen und die von dieser abhängigen Materialeigenschaften.

Auch in Flüssigkeiten und Gasen kann man mit Radioisotopen die Selbstdiffusion messen³⁵, und natürlich auch die Diffusion verschiedener Atome, Ionen, auch für *Austausch-* und *Adsorptionsvorgänge*. Die Diffusion von radioaktivem Zink in $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und ZnO wurde von LINDNER³⁶ untersucht, der Austausch zwischen gasförmigem und chemisch sorbiertem CO an Eisenoberflächen von EISEHENS³⁷, die Austauschreaktion zwischen Kobalt(II)- und Kobalt(III)-Ionen in Perchlorsäurelösung von BONNER und HUNT³⁸, Austausch- und Diffusionsvorgänge an Silberelektroden von GERISCHER³⁹, auch von DE CARMO ANTA⁴⁰ und ROLLIN⁴¹. Schon VON HEVESY hatte die Austauschreaktionen zwischen einer Elektrode und ihren Ionen studiert⁴². Neuere Untersuchungen darüber führten SIMNAD und RUDER⁴³ durch, auch QUAGLIOZZI und RESCIGNO⁴⁴, ebenso BAPTISTA⁴⁵, COFFIN und TINGLER⁴⁶, PALACIOS und BAPTISTA^{46a}. Wegen weiterer mit Radioisotopen verfolgter Austauschreaktionen siehe z. B. ADAMSON und MAGEE⁴⁷, E. YANKWICH und McNAMARA⁴⁸, GAMBOA und MADDOCK⁴⁹, R. BENTLEY⁵⁰. BETTS und MCKENZIE⁵¹ bestimmten radiochemisch Aktivitätskoeffizienten in gemischten Elektrolyten. SPINKS⁵² bestimmte die Diffusion in gebundenem Zement mit Hilfe radioaktiver Ionen.

In der *Adsorptionskatalyse* kann man durch Einbau von Radioisotopen in die Oberfläche entscheiden, ob

³⁵ Literatur siehe C. WAHL und A. BONNER, S. 75 ff.; E. BURHILL und T. SPINKS, Can. J. Chem. 30, 311 (1952).

³⁶ R. LINDNER und Mitarbeiter, Acta Chem. Scand. 6, 647 (1952).

³⁷ P. EISEHENS, J. Amer. Chem. Soc. 74, 6167 (1952).

³⁸ A. BONNER und P. HUNT, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1866 (1952).

³⁹ H. GERISCHER und W. VIELSTICH, Z. Elektrochem. 56, 380, 386 (1952).

⁴⁰ M. DE CARMO ANTA und M. COTTIN, C. R. Acad. Sci. 234, 1668 (1952).

⁴¹ V. ROLLIN, J. Amer. Chem. Soc. 62, 86 (1940).

⁴² G. v. HEVESY und B. BLITZ, Z. physik. Chem. B 3, 271 (1929), Physik. Z. 16, 52 (1915).

⁴³ T. SIMNAD und C. RUDER, J. Electrochem. Soc. 98, 301 (1951).

⁴⁴ Siehe auch G. v. HEVESY und L. ZECHMEISTER, Ber. deutsch. chem. Ges. 53, 410 (1920); E. QUAGLIOZZI und A. RESCIGNO, Helv. Chim. Acta 35, 1227 (1952); D. ARMSTRONG und J. SCHUBERT, Science 106, 403 (1947); P. JORDAN, Helv. Chim. Acta 34, 699 (1951).

⁴⁵ M. BAPTISTA, Gaz. Fis. 2, 2051 (1952), C A 46, 10019 (1952).

⁴⁶ C. COFFIN und J. TINGLER, J. Chem. Physics 17, 502 (1949).

^{46a} J. PALACIOS und M. BAPTISTA, C. R. Acad. Sci. 234, 1676 (1952).

⁴⁷ W. ADAMSON und S. MAGEE, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1590 (1952).

⁴⁸ E. YANKWICH und E. McNAMARA, J. Chem. Physics 20, 1352 (1952).

⁴⁹ M. GAMBOA und G. MADDOCK (spanisch), Chem. Zbl. 1952, 4566, 7619.

⁵⁰ R. BENTLEY, Nucleonics 2, 18 (1948); siehe auch M. HAÏSSINSKY und M. COTTIN, J. Chim. Physique 46, 476 (1949).

⁵¹ H. BETTS und N. MCKENZIE, Can. J. Chem. 30, 146 (1952).

⁵² T. SPINKS und Mitarbeiter, Can. J. Chem. 30, 20 (1952).

^{32a} G. v. HEVESY, Physik. Z. 14, 49, 1202 (1913), Phil. Mag. 25, 390 (1913), 27, 586 (1914); F. PANETH, Koll.-Z. 13, 297 (1913), Radioelements as Indicators, McGraw-Hill, New York 1928.

³³ O. HAHN und E. ZIEMENS, Naturw. 12, 1140 (1924), 17, 295 (1929), Z. physik. Chem. (A) 191, 1 (1942); weiteres siehe ²⁷.

³⁴ G. v. HEVESY, Trans. Faraday Soc. 34, 841 (1938); C. MCKAY, Trans. Faraday Soc. 34, 845 (1938); B. ROLLIN, Physic. Rev. 55, 231 (1939); F. FLAGG, J. Franklin Inst. 228, 471, 623 (1939); J. STEIGMAN, N. SHOCKLEY und C. DIX, Physic. Rev. 56, 13 (1939); A. JOHNSON, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 143, 107 (1941), 147, 331 (1942); H. MILLER, J. Appl. Physics 12, 303 (1941); K. STANLEY, Nucleonics 1, No. 2, 70 (1947); NIX und JANNOT, Physic. Rev. 80, 119 (1950); R. LINDNER und G. JOHANSSON, Acta Chem. Scand. 4, 307 (1950); M. HAÏSSINSKY und PESCHANSKI, J. Chim. Physique 47, 191 (1950); M. HAÏSSINSKY und M. COTTIN, J. Physique Radium 11, 611 (1950); W. SEITH, (Ref.) Metall 5, 253 (1951), Erzmetall 4, 390 (1951); R. HOLGATE, Metallurgia 45, 179 (1951); C. HUTTER, Bull. Soc. Chim. France 1951, 7; weitere Literatur siehe z. B. bei A. KOHN, Rev. Mét. 48, 219 (1951); C. WAHL und A. BONNER, siehe ²⁷; R. LINDNER, Z. Elektrochem. 54, 430 (1950); H. SCHREINER, Österr. Chem.-Ztg. 53, 238 (1952).

Ionen aus der anderen Phase elektrostatisch angelagert werden oder ein Austausch zwischen Oberflächenionen und Lösungslösungen stattfindet⁵².

Über die Adsorption von Ionen an Glas und den Austausch bzw. die Diffusion von Natrium im Glas wurden verschiedene Untersuchungen angestellt⁵⁴.

Beim Studium der Wirkung von Ionenaustauschern hat man ebenfalls Radioisotope eingesetzt⁵⁵.

Die radioaktive Messung der Adsorption von oberflächenaktiven Stoffen⁵⁶ ist auch bei der Verwendung von Netz- und Waschmitteln in der Textilindustrie eingeführt worden. Man kann beispielsweise dem Waschwasser für Textilien radioaktives Calciumbicarbonat zur Markierung zusetzen und dann die Wirksamkeit verschiedener Waschmittel durch Bestimmung der im getrockneten Gut zurückbleibenden Menge des Ca-Isotops kennzeichnen. Man kann auch das Wasch- oder Netzmittel selbst durch Radioschwefel oder Radiokohlenstoff imprägnieren und nun den Verlauf der Netzmittelwirkung durch Messung des Isotops laufend verfolgen.

Nicht nur in der Metallkunde, sondern auch in der Metallurgie finden Radioisotope eine dauernd steigende Anwendung. Übersichtsberichte u. ä.⁵⁷

Beim Studium der Verteilung des Phosphors zwischen Stahl und Schlacke kann man der Schlacke Calciumphosphat mit P32 zusetzen und nun aus der Bestimmung des im Stahl auftretenden P32 die Geschwindigkeit bestimmen, mit der sich das Gleichgewicht zwischen beiden Phasen einstellt⁵⁸.

Wichtige Untersuchungen wurden zur Klärung der

Frage durchgeführt, wie der Schwefelgehalt des Stahls im Hochofen von dem Verhältnis des pyritischen zum organischen Schwefel in der Kohle beim Übergang in Koks abhängt⁵⁹. Durch Beimengung von radioaktivem Schwefel S35 zu einer Charge von 12 t Kohle konnte man während der Verkokung ermitteln, wieviel Schwefel in die Gasphase übergeht und wieviel im Koks zurückbleibt. Es zeigte sich, daß der im Koks zurückbleibende Schwefelbetrag unabhängig von der Form ist, in welcher er ursprünglich in der Kohle vorhanden war. Es hat also keinen Zweck, die Kohle nach ihrem größeren pyritischen oder organischen Schwefelgehalt auszuwählen, sondern man muß nur zur Herstellung von schwefelarmem Koks Kohlen mit einem niedrigen Gesamtgehalt an Schwefel verwenden.

KOCH und FINK⁶⁰ konnten durch Zusatz von radioaktivem Schwefel S35 zum Heizgas eines 50-t-SIEMENS-MARTIN-Ofens nachweisen, daß selbst beim Einsetzen oberflächenreichen Schrotts der Anteil des aus dem Gas in den Stahl gelangenden Schwefels gering bleibt gegenüber dem Anteil, der durch Einsatz in den Stahl gelangt. Die Schwefelaufnahme aus dem Gas erfolgte fast ausschließlich während der Einschmelzzeit.

STANLEY⁶¹ studierte mit radioaktivem Kohlenstoff die Aufkohlung von Stahl, indem er die Eindringtiefe bei 50-stündigem Einsatz bei 950°C in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Aufkohlungsmittels untersuchte. Mit radioaktivem Ca wurde die Verteilung von Calcium zwischen geschmolzenen Schlacken und kohlenstoffgesättigtem Eisen untersucht⁶². 0,00006% Ca konnten nach dieser Methode noch erfaßt werden.

Auch zur Prüfung der Reinigung von Metalloberflächen, z. B. vor der Galvanisierung, hat man radioaktive Methoden eingesetzt⁶³. Man verwendet als «Prüfsmutzz» einen mit C 14 markierten Stoff, etwa Stearinsäure. Die Empfindlichkeit der Methode ist sehr hoch; man kann Verunreinigungen von 2×10^{-7} g/cm² Oberfläche und weniger nachweisen.

Das Phosphatierungsverfahren wurde von EISLER und CHAMBERLAIN mit Radioisotopen untersucht⁶⁴.

Für elektrochemische Untersuchungen werden in steigendem Maße Radioisotope eingesetzt⁶⁵. Dazu gehören die schon erwähnten Austauschreaktionen zwischen Metallen und ihren Ionen in wäßriger Lösung, Diffusions- und Polarisationserscheinungen und besonders die kathodische Abscheidung von Metallen, auch aus sehr ver-

⁵² K. FAJANS, J. Appl. Physics 12, 306 (1941).

⁵⁴ C. SCHOONOVER, J. Res. Nat. Bur. Stand. 15, 377 (1935); O. LONG und E. WILLARD, Ind. Eng. Chem. 44, 916 (1952); A. JOHNSON, J. Appl. Physics 20, 129 (1949); W. HENSLEY, O. LONG und E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3146 (1948); T. SCHOENFELD und E. BRODA, Mh. Chem. 81, 459 (1950).

⁵⁵ J. SPIEGLER und D. CORVELL, Science 113, 546 (1951); YENG-TSONG-YANG, Anal. Chim. Acta 4, 59 (1950).

⁵⁶ K. DIXON und Mitarbeiter, Nature 163, 845 (1949); G. ANTIANSOON und O. LAMM, Nature 165, 357 (1950); J. Physic. Coll. Chem. 55, 1286 (1951).

⁵⁷ K. FEARNSIDE, Met. Ind. 79, 415 (1951); J. HARWOOD, Nuclearonics 2, 57 (1948); D. LITTLE, Iron Age 161, No. 18, 85 (1948); B. WINKLER und J. CHIPMAN, Trans. Amer. Min. Met. Eng. 167, 111 (1948); O. LAMM, Jernkont. Ann. 133, Nr. 7, 247 (1949); O. RÜDIGEN, Stahl u. Eisen 69, 671 (1949); P. SÜE, Rev. Mét. Mém. 46, No. 2, 72 (1949); J. MASSINON und E. JONCKERS, Soc. Roy. Belg. Ing. Ind. Bull. No. 3, 129 (1950); M. HOLGATE, Metallurgia 45, 179 (1951); S. EASTWOOD und Mitarbeiter, Radioactive Tracers in Metallurgical Research, AERE, H. M. Stationery Office, London 1950; J. GOVAERTS und C. BARCIA-GOYANES, Nature 168, 198 (1951); A. KOHN, Rev. Mét. Mém. 48, 219 (1951); B. FERGUSON, Met. Ind. 1951, 439; H. GUEST, Metal Progr. 59, No. 3, 366 (1951); Canad. Metals 15, No. 2, 36 (1952); A. KOHN und A. PORTEVIN, C. R. Acad. Sci. 233, No. 25, 1617 (1951); R. STANDIFER und G. FONTANA, Metal Progr. 60, No. 3, 65 (1951); M. FINNISTON, Iron Coal Trades Rev. 164, No. 4377, 493 (1952); J. STARR und Mitarbeiter, Metal Progr. 59, 673 (1951); W. CAHN, siehe Isotope Technique Conference²⁷; G. OLDHAM, British Steel-maker 10, 460 (1952); P. PICKHART, (Ref.) Angew. Chem. 65, 63 (1953); Verein Deutscher Eisenhüttenleute: Bibliographie über Verwendung radioaktiver Isotope zu Untersuchungen im Eisenhüttenwesen, Verlag Stahl Eisen, Düsseldorf 1952.

⁵⁸ W. ATEN und A. HEYN, Philips Techn. Rev. 8, 10, 289 (1946); B. WINKLER und J. CHIPMAN, J. Iron Steel Inst. 163, No. 3, 312 (1949), Amer. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ. 1946, 1987.

⁵⁹ E. EATON und Mitarbeiter, Amer. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ. 1948, 2453, Anal. Chem. 21, 1062 (1949).

⁶⁰ W. KOCH und K. FINK, Arch. Eisenhüttenwesen 22, 371 (1951).

⁶¹ K. STANLEY, Metal Progr. 52, No. 2, 227 (1947).

⁶² O. PHILBROOK und Mitarbeiter, J. Metals, Trans. 188, 361 (1950).

⁶³ C. HARRIS und Mitarbeiter, Amer. Soc. Test. Mat. Bull. No. 158, 49 (1949), 170, 82 (1950), J. Electrochem. Soc. 97, 430 (1950); W. HENSLEY, Iron Age, 13, 11, 1952, 151, Amer. Soc. Test. Mat., Spec. Techn. Bull. No. 115 (1952).

⁶⁴ L. EISLER und C. CHAMBERLAIN, Met. Finishing, Juni 1952, 113, Dez. 1952, 54.

⁶⁵ M. BROWN, J. Electrochem. Soc. 94, 37 N (1948); L. EISLER und J. Doss, Metal Finishing 50, 54, 69 (Dez. 1952).

dünnten Lösungen⁶⁶. Bei der Untersuchung der elektrolitischen Zink/Kupfer-Trennung ließ sich unter Benutzung von radioaktivem Zn 65 feststellen, daß 1 g Cu mit weniger als 10^{-15} g Zn verunreinigt ist⁶⁷. Von der Atomic Energy Commission (AEC) wurden unter Überwachung durch die American Platers Society neuerdings in galvanotechnischen Betrieben Prüfungen der Niederschlagsgüte, der Porosität usw. mit Hilfe von Radioisotopen durchgeführt. Die Verteilung der Stromdichte und Metallabscheidung an verschiedenen Kathodenbezirken wurde von KROSBEIN mit Radioisotopen untersucht⁶⁸. Beim Studium der elektrolitischen Verchromung mit radioaktiven Cr-Isotopen stellten OGBURN und BRENNER⁶⁹ fest, daß die kathodische Cr-Abscheidung direkt aus dem 6-wertigen Zustand erfolgt⁷⁰. Auch der Mechanismus der elektrochemischen Vorgänge im Bleiakкумулятор wurde radiochemisch untersucht^{70a}. Auch Korrosionserscheinungen sind mit Hilfe von Radioisotopen untersucht worden⁷¹.

In der analytischen Chemie ergeben sich natürlich zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten der radioaktiven Indikatoren⁷². Verschiedene Beispiele sind schon in den vorhergehenden Abschnitten, auch bei der Aktivitäts-, Aktivierungs- und Verdünnungsanalyse gebracht worden.

In chromatographischen Verfahren, besonders papierchromatographischen, hat man vielfach radioaktive Methoden eingeführt⁷³, wobei man die Streifen mit einem GEIGER-Zähler durchzählt oder autoradiographisch arbeitet.

Auch natürliche Radioisotope lassen sich für die radiochemische Analyse verwenden; über ihre Bestimmung in natürlichen radioaktiven Elementen, wie U und Th,

siehe z. B. RODDEN⁷⁴. Kaliumbestimmungen kann man elegant und schnell durch Messung der Strahlung des im natürlichen Kalium zu 0,011 % vorkommenden K 40 durchführen⁷⁵.

In der organischen Elementaranalyse bestimmte GROSSE⁷⁶ durch Zugabe bekannter Mengen der natürlichen Isotope Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff aus dem mit dem Massenspektrometer ermittelten Isotopenverhältnis. In einer modifizierten Anordnung bestimmte KIRSCHENBAUM⁷⁷ den Sauerstoff in Derivaten von Fluorkohlenstoffverbindungen.

Für schwierige Trennungsooperationen hat sich die Verwendung von Radioisotopen ganz besonders bewährt bei der Trennung der seltenen Erden durch Ionenaustauschverfahren. Die Analysenverfahren wurden dadurch wesentlich verfeinert und empfindlicher gemacht. Die Bestimmung von Cer und Praseodym durch HARRIS und TOMPKINS⁷⁸ mit Hilfe von Ce 141 und Pr 143 ist dafür ein eindrucksvolles Beispiel.

Bei der Herstellung ultrareinen Germaniums zur Verwendung in Transistoren dürfen Verunreinigungen nur in einer Konzentration von maximal 0,0001 % vorliegen. Die Reinheitsprüfung – die sich z. B. auch auf den Graphit der Schiffchen erstreckt, in denen GeO₂ mit Wasserstoff zum Metall reduziert wird – wird von der Sylvania Electric Products Inc. in ihrem radiochemischen Laboratorium in Bayside (N. Y.) mit Hilfe radiochemischer Aktivierungsanalysen und autoradiographischer Methoden durchgeführt⁷⁹.

Man kann also auf diesem Wege Nachweispmpfindlichkeiten erreichen, die mit anderen Methoden nicht zu erzielen sind. HUDGENS und CALI⁸⁰ ermittelten z. B. in einer Probe von 0,5 g Zirkonoxyd das in diesem zu nur 0,5 parts per million enthaltene Antimon.

In der Analyse von Legierungen kann man beispielsweise in Na-haltigen Aluminiumlegierungen noch 0,001 % Na bestimmen.

ERBACHER und PHILIPP stellten mit Hilfe von Au 198 fest⁸¹, daß die bisherigen Analysenmethoden zur Trennung des Goldes von Platin und Iridium ungenügend waren. Eine ganze Reihe von Trennungsmethoden konnte so kontrolliert und verbessert werden, ebenso wie sich die Vollständigkeit von Ausfällungen mit radioaktiven

⁶⁶ B. ROGERS und Mitarbeiter, J. Electrochem. Soc. 95, 33 (1949); E. HUDGENS, Anal. Chem. 24, 1705 (1952); M. HÄSSINSKY, Experientia 8, 125 (1952) (mit weiteren Literaturangaben).

⁶⁷ CH. HENNY und P. MIVELAZ, Helv. Chim. Acta 31, 633 (1948).

⁶⁸ J. KROSBEIN, Proc. Amer. Electropl. Soc. 37, 279 (1950).

⁶⁹ F. OGBURN und A. BRENNER, J. Electrochem. Soc. 96, 347 (1949); Radiochemische Sulfatbestimmung in Chrombädern, siehe L. FISLER, Plating 39, 1019 (1952).

⁷⁰ Siehe aber Steel 126, 332 (1950).

^{70a} L. CLARK und R. ROWAN, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1299 (1941).

⁷¹ K. LOEBBERG, Metallforsch. 2, 230 (1947); H. BRASHER und R. STOVE, Chem. & Ind. 1952, 171, Metallurgia 45, 182 (1951); L. TETSUGORO-FUTAGAMI (japan.), C A 47, 282 (1953).

⁷² Guter Überblick mit Literatur siehe z. B. bei E. HUDGENS, Anal. Chem. 24, 1704 (1952); P. DAUDEL, Anal. Chim. Acta 5, 426 (1951); W. HERR, (Ref.) Angew. Chem. 63, 493 (1951); über radio-metrische Titration (mit radioaktivem Ag als Indikator) siehe A. LANGER, Anal. Chem. 22, 1288 (1951).

⁷³ R. FINK und K. FINK, Science 107, 253 (1948); R. TOMARELLI und K. FLOREY, Science 107, 630 (1948); TH. WIELAND und L. WIRTH, Naturwiss. 36, 280 (1949); A. TAUCOG und Mitarbeiter, Nature 164, 181 (1949); S. KESTON und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. 69, 3151 (1947), 72, 748 (1950); H. WEIL und J. WILLIAMS, siehe ¹⁰; O. LINDBERG und P. HUMMEL, Ark. Kem. Mineral. Geol. 1, No. 2, 17 (1949); H. STRAIN, Anal. Chem. 21, 76 (1949), 23, 34 (1951); J. FRIERSON und W. JONES, Anal. Chem. 23, 1447 (1951); P. KAUFMANN, Fette u. Seifen 53, 69, 253 (1951); R. JONES, Anal. Chem. 24, 1055 (1952); B. ROCKLAND und Mitarbeiter, Anal. Chem. 24, 778 (1952); M. CALVIN, Chem. Eng. News 26, 2880 (1948); M. CALVIN und A. BENSON, Science 108, 304 (1948); A. BENSON und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1710 (1950); S. SOROWY und Mitarbeiter, Nucleonics 10, No. 14, 52 (1952).

⁷⁴ C. RODDEN, Anal. Chem. 21, 327 (1949); siehe auch E. ZIMEN und A. HEDVALL, Ark. Kem. Mineral. Geol. 22 A, No. 25 (1946).

⁷⁵ R. BARNES und D. SALLEY, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 4 (1943); O. GÜBELI und K. STAMMBACH, Helv. Chim. Acta 34, 1245 (1952).

⁷⁶ V. GROSSE und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2119 (1946); Science 105, 101 (1947), Nature 160, 187 (1947), Anal. Chem. 21, 386 (1949); Bestimmung von Schwefel siehe z. B. D. KIRSCHENBAUM und V. GROSSE, Anal. Chem. 22, 613 (1950), 24, 584 (1952).

⁷⁷ D. KIRSCHENBAUM und Mitarbeiter, Anal. Chem. 24, 1361 (1952).

⁷⁸ D. HARRIS und E. TOMPKINS, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2792 (1947).

⁷⁹ H. MORRISON, Nucleonics 11, No. 1, 28 (1953).

⁸⁰ E. HUDGENS und J. CALI, Anal. Chem. 24, 171 (1952).

⁸¹ O. ERBACHER und K. PHILIPP, Angew. Chem. 48, 409 (1935); siehe auch B. CHRISTIAN und Mitarbeiter, Physic. Rev. (2) 86, 946 (1952).

Indikatoren gut überwachen läßt. Auch *Löslichkeiten fester Stoffe* in Flüssigkeiten und *von Gasen* in Flüssigkeiten (z. B. die sehr geringe Löslichkeit von Wasser in Kohlenwasserstoffen⁸² lassen sich radiochemisch kontrollieren. Bei einer Untersuchung der beim starken Erhitzen von Ruthenium auftretenden Verluste konnte THIERS⁸³ den Nachweis erbringen, daß kein Ruthenium verdampft, sondern nur in die Schlacke geht. *Sehr geringe Dampfdrucke* wurden u. a. von YOUNG⁸⁴ bestimmt.

In der *Agrikulturchemie* hat man u. a. mittels radioaktivem Phosphor die Natur und Verfügbarkeit von anorganischen Phosphaten im Boden untersucht⁸⁵.

In der chemischen *Reaktionskinetik* werden zur Aufklärung von Oxydations-, Reduktions-, Polymerisations-, Dehydrierungs-, Austausch- und anderen Reaktionen in steigendem Maße radiochemische Methoden eingesetzt⁸⁶. Ein interessantes Beispiel in der technischen Katalyse ist die Untersuchung der FISCHER-TROPSCH-Synthese, bei der man einerseits den Eisenkatalysator radioaktiv markierte, andererseits das Kohlenoxyd. Man konnte dabei zeigen, daß nicht, wie man zunächst angenommen hatte, intermediär ein Eisencarbid gebildet wird^{86a}.

Der *radioaktive Kohlenstoff*, insbesondere das ¹⁴C-Isotop, spielt natürlich eine besonders wichtige Rolle, um in der *organischen Chemie* Verbindungen zu markieren, Partial- und Totalsynthesen durchzuführen oder aber auch zwecks Strukturaufklärung und Deutung des Reaktionsmechanismus^{86b} die Stellung des radioaktiven Kohlenstoffs in einer markierten Verbindung zu bestimmen (z. B. bei der Verfolgung des Aufbaues komplizierter Verbindungen aus einfachen im Organismus), und auch für analytische Zwecke.

Eine ausführliche Zusammenstellung über den radioaktiven Kohlenstoff und seine laboratoriumsmäßige Handhabung findet sich in der Monographie von CALVIN und Mitarbeitern⁸⁷, von der GÖTTE⁸⁸ einen ausgezeichneten ergänzten Auszug publizierte. Kohlenstoff enthält außer den natürlichen Isotopen C12 und C13 (zu 1,1% im natürlichen Kohlenstoff vorhanden) noch die radioaktiven Isotopen C10, C11 und C14, von dem C11, in der Hauptsache aber C14 als Indikatoren verwendet werden. C11 hat eine kurze Halbwertszeit von nur 20,5 min, sendet aber eine energiereiche Positronenstrahlung von 0,97 MeV aus. Die Halbwertszeit von C14 beträgt 5600 Jahre, die von ihm ausgesandte, sehr weiche

β-Strahlung besitzt eine Energie von nur 0,15 MeV. Dies erschwert die Strahlenmessung etwas, außerdem spielt die Selbstabsorption in den zu messenden Präparaten bereits eine erhebliche Rolle, wenigstens bei Präparaten mit einer Schichtdicke von mehr als etwa 0,5 mg/cm². Die Messung des radioaktiven Kohlenstoffs geschieht entweder in Form von ¹⁴CO₂ oder von aus diesem durch Einleiten in Ba(OH)₂ hergestellten Ba¹⁴CO₃. Das ¹⁴CO₂ wird zweckmäßig in Ionisationskammern oder aber auch in besonderen Zählrohren gemessen, das Bariumcarbonat mit definierter Schichtdicke in geeigneten Endfensterzählrohren. Von erheblicher Bedeutung für solche Bestimmungen ist die «nasse Verbrennung» nach VAN SLYKE⁸⁹ geworden, bei welcher die organische Substanz mit einem Gemisch von Chromsäure, Jodsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure im Sieden verbrannt wird. VAN SLYKE hat diese genaue und schnelle Methode mit radiochemischen Verfahren kombiniert⁹⁰ und weiter ausgebaut.

Für Markierungssynthesen – bei denen man die betreffende Verbindung an verschiedenen Stellen markieren kann (so z. B. Essigsäure als ¹⁴CH₃COOH oder CH₃¹⁴COOH oder auch ¹⁴CH₃¹⁴COOH) – kann man von vielen markierten Kohlenstoffverbindungen ausgehen, wie etwa von radioaktivem Methanol oder Phosgen usw., die man sich selbst herstellen kann, die aber heute auch bereits in zahlreichen mit C14 markierten Verbindungen von Oak Ridge, Harwell u. a. geliefert werden (siehe S. 135). Die letzte Preisliste der Atomic Energy Commission enthält bereits 220 mit C14 markierte Verbindungen! Vom Argonne National Laboratory der AEC soll durch LANGSDORF⁹¹ ein verbessertes Verfahren zur C-14-Herstellung ausgearbeitet worden sein, bei welchem man Luftstickstoff als Berylliumnitrid an Be bindet und in dieser Form im Uranbrenner in C14 umwandelt.

Auf die interessanten Arbeiten der synthetischen (auch biosynthetischen) und analytischen markierten C-Verbindungen kann hier nicht näher eingegangen werden. Über einige mehr analytische amerikanischen Arbeiten siehe z. B. BEAMER⁹², EDINOFF⁹³, ANDERSON und Mitarbeiter⁹⁴. In Deutschland sind die Arbeiten von WEYGAND⁹⁵ besonders zu erwähnen; in der Schweiz hat SCHMID^{96a} an der Universität Zürich wertvolle Arbeiten auf diesem Gebiet geleistet. Hinzu kommen in steigendem Maße die zahlreichen hier nicht zu erörternden *biologischen* und *biochemischen* Forschungsarbeiten⁹⁶.

⁸² G. JORIS und H. TAYLOR, J. Chem. Physics 16, 45 (1948); C. BLACK und Mitarbeiter, J. Chem. Physics 16, 537 (1948).

⁸³ R. THIERS und Mitarbeiter, Anal. Chem. 20, 831 (1948).

⁸⁴ R. YOUNG, J. Appl. Physics 12, 306 (1941).

⁸⁵ C. ROSENBLUM, Nucleonics 6, No. 4, 25 (1950); siehe auch W. BORLAND und Mitarbeiter, Ind. Eng. Chem. 44, 2726 (1952).

⁸⁶ Siehe z. B. E. CROMPTON, bei C. WAHL und A. BONNER, siehe 27, S. 44.

^{86a} T. KUMMER und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3632 (1948); v. ARNSTEIN und R. BENTLEY, Nucleonics 6, No. 6, 11 (1950).

^{86b} Radiochemische Untersuchungen an freien Radikalen: Siehe z. B. A. HOLLIS und A. PANETH, Nature 169, 618 (1952).

⁸⁷ M. CALVIN und Mitarbeiter, *Isotopic Carbon*, John Wiley, New York 1949.

⁸⁸ H. GÖTTE, Angew. Chem. 63, 89 (1951).

⁸⁹ D. VAN SLYKE und Mitarbeiter, J. Biol. Chem. 102, 635 (1933), 136, 509 (1940), 191, 299 (1951); E. BACKLIN, Biochem. Z. 217, 483 (1930).

⁹⁰ D. VAN SLYKE und Mitarbeiter, J. Biol. Chem. 192, 769 (1951).

⁹¹ Chem. Ind. 5, 144 (1953).

⁹² H. BEAMER und J. ARCHISON, Anal. Chem. 22, 303 (1950).

⁹³ L. EDINOFF, Anal. Chem. 22, 529 (1950).

⁹⁴ CH. ANDERSON und Mitarbeiter, Anal. Chem. 24, 1298 (1952).

⁹⁵ F. WEYGAND, Angew. Chem. 61, 295 (1949).

^{96a} H. SCHMID, Helv. Chim. Acta 35, 1879 (1952).

⁹⁶ G. v. HEVESY, *Radioactive Indicators, Their Application in Biochemistry, Animal Physiology, and Pathology*, Interscience Publishers, New York 1948; T. BERNERT, *Die künstliche Radioaktivität in Biologie und Medizin*, Wien 1949; W. WILSON (Herausgeber), *A Symposium on the Use of Isotopes in Biology and Medicine*, University

Auch der *radioaktive Schwefel* in Form seines Isotops S35 (Halbwertszeit 88 Tage, Maximalenergie der emittierten β -Strahlung nur 0,17 MeV) wird für organische, biochemische und anorganische Untersuchungen viel verwendet⁹⁷. Auch hier gibt es im Handel bereits etwa 50 mit S35 markierte Verbindungen. In sehr vielen Fällen kann man das aus Harwell relativ billig zu erhaltende, fast trägerfreie ³⁵Sulfat-Ion in wäßriger Lösung verwenden. In den zu untersuchenden Proben isoliert man den Schwefel meist als Ba³⁵SO₄ oder auch als Benzidinsulfat.

Die im vorstehenden geschilderten Beispiele stellen nur einen Ausschnitt aus den ungemein zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten der radioaktiven Isotopen in Chemie und Technologie dar. Wegen weiterer Anwendungen muß auf die Literatur verwiesen werden (siehe z. B. ⁵, ²⁷ und weitere; über die Verwendung stabiler Isotope siehe ^{97a}; die letzten Jahressachregister der «Chemical Abstracts» enthalten allein unter dem Stichwort «Isotops as Indicators» Hunderte von Referaten in von Jahr zu Jahr stark answellender Zahl).

Zusammenstellungen über natürliche und radioaktive Isotope finden sich vielerorts, z. B. bei RIEZLER⁵, MEYER-SCHÜTZMEISTER⁵, ZIMEN⁵, WAHL und BONNER²⁷, FLEISCHMANN²⁷, SEABORG und PERLMAN⁹⁸, SULLIVAN⁹⁹, *Isotope Division der AEC*¹⁰⁰, MATTAUCH und FLAMMERSFELD¹⁰¹, FRIEDLÄNDER und KENNEDY⁵, im *AERE-Katalog von Harwell*¹⁰², *Isotopes Division der AEC*¹⁰³, *National Bureau of Standards*^{103a}, LANDOLT-BÖRNSTEIN^{103b}, HILLER und JAKOB⁵.

of Wisconsin Press, Madison 1948; H. LAWRENCE and G. HAMILTON (Herausgeber), *Advances in Biological and Medical Physics*, Academic Press, New York 1948, 1950; F. WEYGAND, siehe ⁹⁵; P. BULL, *Physical Biochemistry*, John Wiley, New York 1948; W. SINI, *Isotopic Tracers and Nuclear Radiations With Applications to Biology and Medicine*, McGraw-Hill, New York (1949); J. SACKS, *Chem. Rev.* 42, 411 (1948); D. KAMEN, *Radioactive Tracers in Biology*, Academic Press, New York 1951; G. v. HEVESY, *J. Chem. Soc.* 1951, 1618; G. OVERAND, *The Use of Tracer Elements in Biology*, Heinemann, 1952; M. FRIMMER, *Angew. Chem.* 64, 638 (1952); H. SCHWIECK (Herausgeber), *Künstliche radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie*, Verlag Springer, 1953; M. BERGEN, *Anal. Chem.* 24, 84 (1952).

⁹⁷ L. V. ERICHSEN und R. MÜLLER, *Angew. Chem.* 64, 580 (1952).

^{97a} H. SCHAEFER, *Angew. Chemie (A)* 59, 42 (1947); G. v. HEVESY, *Chimia* 6, 201 (1952); E. YANKWICH, siehe ²⁷; M. SCHACHT, siehe ²⁷; J. MATTAUCH, siehe ²⁷.

⁹⁸ G. SEABORG und J. PERLMAN, *Rev. Modern Physics* 20, 585 (1948).

⁹⁹ W. SULLIVAN, *Trilinear Chart of Nuclear Species*, John Wiley, New York 1949.

¹⁰⁰ AEC, *Isotope Division: Isotopes, Catalogue and Price List No. 3*, Oak Ridge (Tenn.) 1949.

¹⁰¹ J. MATTAUCH und A. FLAMMERSFELD, *Isotopenbericht*, Verlag Naturforschung, Tübingen 1951.

¹⁰² Atomic Energy Research Establishment (AERE), *Isotope Division*, Harwell (Berks.) und Radiochemical Centre, Amersham (Bucks.): *Radioactive Materials and Stable Isotopes Catalogue No. 2* (1950), *Labelled Compounds* (1952), *Amendment to Radioactive Materials and Stable Isotopes* (1952).

¹⁰³ AEC, *Nuclear Science Abstracts*, Vol. 6 (1952); AEC, *Isotopes Division: Catalogue and Price List No. 4* (März 1951).

^{103a} National Bureau of Standards: *Nuclear Data*, Circ. No. 499 (1950), Supplement 1, 2 (1951), und 3 (1952).

^{103b} LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Auflage, 1. Band, Teil 5, Springer, 1952.

Bezugsquellen für Radioisotope sind vor allem: die United States AEC, Isotopes Division¹⁰³; die Isotope Division von Harwell¹⁰²; das Commissariat à l'énergie atomique, Paris 7^e, die Eldorado Mining and Refining, Ltd., in Ottawa (Can.) und verschiedene amerikanische Firmen, wie vor allem Tracerlab., Inc., Boston 10; Nuclear Instrument and Chemical Corporation, Chicago 10; Radioactive Products, Inc., Detroit 26; Isotopes Specialities Co. (Kohlenwasserstoffe großer Radioreinheit) u. a.

Für Deutschland werden alle Isotope aus Harwell durch das Isotopenlaboratorium der Medizinischen Forschungsanstalt der MAX-PLANCK-Gesellschaft in Göttingen beschafft.

Im Reaktor des Brookhaven National Laboratory wurde kürzlich die stärkste Co-60-Quelle hergestellt mit einer Intensität von 5000 Curie! Sie wurde in einem 2-t-Bleibehälter mit 12 cm dicken Wänden verschickt. Man will damit in der Columbia University in New York zunächst Studien über die strahlungsschemische Einwirkung auf Mikroorganismen durchführen¹⁰⁴.

Die Nuclear Instrument and Chemical Corporation in Chicago hat eine «Isotopenfarm» eingerichtet, in der standardisierte biologische radioaktive Verbindungen durch Züchtung von Pflanzen in einer Atmosphäre mit ¹⁴CO₂ hergestellt werden¹⁰⁵.

Neuerdings wird durch die AEC auch Polonium 210 vertrieben als erstes handelsübliches Radioisotop, welches α -Strahlen aussendet. Die Lieferung radioaktiver Isotope durch die AEC und Harwell hat in den letzten Jahren außerordentlich stark zugenommen; die AEC versandte in den letzten Jahren allein an etwa siebenhundert private Firmen etwa 25000 Isotope.

Das National Bureau of Standards stellt verschiedene *radioaktive Standardlösungen* her (Preisliste durch National Bureau of Standards, Radioactivity Section, Washington 25, D. C.).

Wegen der *Versuchsmethodik* beim Arbeiten mit Radioisotopen muß auf die Literatur verwiesen werden, z. B. ⁵, ²⁷, besonders auf die Arbeiten von MEYER-SCHÜTZMEISTER⁵ (physikalische Voraussetzungen usw.), GÖTTE¹⁰⁵ (radioaktive Verseuchung und ihre Gefahren beim Arbeiten mit Radioindikatoren), HANLE¹⁰⁶, SCHWEITZER und WHITNEY²⁷, RIEZLER⁵, MATTAUCH⁵, BORKOWSKI⁵, weiterhin Lit. ⁴, CURTIS⁵, TAYLOR⁵, EHRENBERG²⁷, SCHACHT²⁷, ROSSI und STAUB¹⁰⁷, KOHMAN¹⁰⁸, KORFF¹⁰⁹, CURRAN und CRAGGS¹¹⁰, CURTISS¹¹¹, SALOMON

¹⁰⁴ Chem. Products, März 1953, 119; A. LAWRENCE und Mitarbeiter, *Nucleonics* 11, No. 1, 9 (1953).

¹⁰⁵ Chem.-Ing.-Techn. 25, 167 (1953).

¹⁰⁶ W. HANLE, *Künstliche Radioaktivität, kernphysikalische Grundlagen und Anwendungen*, Piscator-Verlag, Stuttgart 1952.

¹⁰⁷ D. ROSSI und H. STAUB, *Ionisation Chambers and Counters*, McGraw-Hill, 1949.

¹⁰⁸ T. KOHMAN, *Anal. Chem.* 21, 352 (1949).

¹⁰⁹ S. KORFF, *Electro- and Nuclear Counters*, Van Nostrand, New York 1946.

¹¹⁰ C. CURRAN und D. CRAGGS, *Counting Tubes, Theory and Applications*, Academic Press, New York 1949.

¹¹¹ F. CURTISS, *Measurements of Radioactivity*, Nat. Bur. Stand.

und FORSTER¹¹², PEYCHES¹¹³, TAYLOR¹¹⁴, COOK und DUNCAN¹¹⁵, BRADFORD⁵, FAY^{116a}.

Aufgaben und Probleme der Chemie bei der Entwicklung der Uranbrenner

Außer den bisher geschilderten Anwendungsmöglichkeiten der Kernchemie stellt sich dem Chemiker noch eine Fülle direkter und indirekter Aufgaben bei der bisherigen und weiteren Entwicklung der Uranbrenner¹¹⁸, insbesondere für deren künftige Verwertung zur Energieerzeugung. PITZER und ENGLISH¹¹⁷ haben in letzter Zeit eine Reihe von zu behandelnden Aufgaben geschildert, die zum Teil schon zu Beginn der Arbeiten am Uranbrenner auftraten. Denken wir an die extremen Reinheitsanforderungen an den als Bremssubstanz verwendeten Graphit, an die zu Beginn dieser Abhandlung geschilderten Schwierigkeiten der chemischen Abtrennung des Plutoniums von großen Mengen Uran und zahlreichen gleichzeitig auftretenden Spaltprodukten usw.

Bekanntlich ist es für die Erzeugung der thermischen Energie im Uranbrenner notwendig, daß dieser bei wesentlich höheren Temperaturen betrieben werden kann als bisher. Die Lösung dieser Forderung macht deshalb große Schwierigkeiten, weil die im Brenner verlegten Rohre für das die Wärme abführende Kühlmittel und die Schutzrohre für die Uranstäbe bei höheren Temperaturen korrodieren, bzw. weil es schwierig ist, Materialien zu finden, welche genügend mechanisch und chemisch beständig sind und gleichzeitig möglichst wenig Neutronen absorbieren. Das bisher dafür verwendete Rein-aluminium ist in bezug auf geringe Neutronenabsorption allen Kupfer- und Eisenlegierungen überlegen, aber chemisch und mechanisch bei höheren Temperaturen nicht beständig. Magnesium absorbiert ebenfalls wenig Neutronen, doch ist es gegen heißes Wasser noch unbeständiger als Aluminium. Bei der eingehenden Prüfung zahl-

reicher Materialien untersuchte man in letzter Zeit auch eingehend das beständige Zirkonium, das jedoch eine noch zu hohe Neutronenabsorption aufzuweisen schien. Erst als man der Vermutung nachging, daß dafür das im Zirkon stets vorhandene Hafnium, welches ja dem Zirkonium chemisch außerordentlich ähnlich ist, verantwortlich zu machen ist, und unter erheblichen Mühen hafniumfreies Zirkonium herstellte (über die Fortschritte in der Chemie des Zirkoniums und Hafniums siehe z. B. LARSEN¹¹⁸), zeigte sich, daß dieses Zirkonium nun tatsächlich nur noch sehr wenig Neutronen absorbiert und ein recht geeignetes Material darstellt. Dem Chemiker erwachsen bei dieser Sachlage neue Aufgaben, wie z. B. die möglichst vollständige und wirtschaftliche Abtrennung des Hafniums, z. B. durch fraktionierte Destillation des $ZrCl_4$ mit Phosphoroxychlorid, Auflösen des Kondensats in Methanol und Ausfällen von Zirkonoxyd durch Ammoniak¹¹⁹, oder durch Ionenaustauschverfahren¹²⁰ und Ausarbeitung verbesserter Darstellungsmethoden von Zirkonium usw. Die zivilen Anwendungsgebiete des – ausgezeichnet korrosionsbeständigen – Zirkoniums und auch Hafniums (welches für Verwendung im Uranbrenner für diejenigen Konstruktionsteile, bei denen umgekehrt eine starke Neutronenabsorption erwünscht ist, gebraucht werden kann) werden sich dadurch bald erweitern.

Wichtige Untersuchungen über neue Kühlmittel und Wärmeträger werden bereits jetzt durchgeführt. Hier sind das chemische Reaktionsvermögen, die Strahlungsstabilität, das Wärmeübertragungsvermögen und großes Temperaturintervall im flüssigen Zustand in erster Linie maßgebende Faktoren. Flüssige Metalle¹²¹, wie z. B. Natrium, Blei, Wismut, Gallium, Natrium-Kalium-Legierungen und flüssige anorganische und organische Salze, werden für diesen Zweck erprobt. Ein möglichst wirksamer Wärmeübergang wird in beweglichen Brennern, wie z. B. in Flugzeugen oder U-Booten, besonders wichtig, weil in diesen die Menge der Kühlmittel schon aus Raum- und Gewichtsgründen begrenzter ist als in stationären Anlagen.

Diskutiert und im Versuchsstadium erprobt wird die Frage, ob nicht eine flüssige Bremssubstanz (Moderator) gleichzeitig die Funktion des Kühlmittels mit übernehmen kann, ebenso die Möglichkeit, den Brennstoff als Salz in einem solchen flüssigen Brems- und Kühlmittel aufzulösen¹²².

Für die chemische Korrosionsforschung und Materialprüfung liegt noch eine große Fülle von Aufgaben vor,

Circ. 476 (1949), *The Geiger-Müller Counter*, Nat. Bur. Stand. Circ. 490 (1950).

¹¹² K. SALOMON und A. FORSTER, *Anal. Chem.* 21, 304 (1949).

¹¹³ J. PEYCHES, *Chim. & Ind.* 64, 218 (1940).

¹¹⁴ D. TAYLOR, *The Measurement of Radio Isotopes*, Methuen, London 1951.

¹¹⁵ B. COOK und F. DUNCAN, *Modern Radiochemical Praxis*, Oxford University Press, 1952.

^{116a} J. FAY, *Atomies* 3, 143 (1952).

¹¹⁸ Siehe dazu etwa: FR. MÜLLER, *Techn. Rdsch. Nr.* 16b, 17 (1952); R. HAFSTAD, *Chem. Eng. News* 30, 3808 (1952); K. GLENNAN, *Chem. Eng. News* 30, 5240 (1951); H. KINGDON, *Nucleonics* 10, No. 4, 18 (1951); S. ISBIN, *Nucleonics* 10, No. 3, 10 (1951) (Katalog der Kernreaktoren); Umschau 1952, 583; R. DUBS, *Chimia* 3, 101 (1949); J. COCKCROFT, *Mem. Proc. Manchester, Lit. Philos. Soc.* 93, 15 (1951/52); *Metal Progr. Sept.* 1952, 85; J. LALIVE d'EPINAY, *Schweiz. Bauzeitung* 70, 91 (1952); CH. STARR, *Nucleonics* 11, No. 1, 62 (1953).

¹¹⁷ S. PITZER und G. ENGLISH, *Chem. Eng. News* 29, 4836 (1951); siehe auch H. SPEDDING, *J. Electrochem. Soc.* 95, 17 C (1949); E. EVANS, *Iron Age*, 13. 3. 1952, 93; J. KOSHIDA und P. CALKINS, *Metal Progr. Juli* 1952, 97; P. BAXTER, *Rev. Pure Appl. Chem.* 1, 25 (1951); F. HOGERTON, *Chem. Met. Eng.* 52, No. 12, 98 (1945); *Chem. Eng. News* 30, 5252 (1952), 31, 894 (1953); M. FINNISTON, *Research* 5, 456 (1952); E. MERCHANT, *Metal Progr. Dez.* 1952, 138; F. FLAGG und L. ZEBROWSKI, *Scient. Am. Juli* 1952, 62; A. TANMAROW, *Metal Progr. Febr.* 1953, 83.

¹¹⁸ Siehe z. B. M. LARSEN, *J. Chem. Educat.* 28, 529 (1951).

¹¹⁹ Siehe z. B. B. LITTON, *Metal Progr. Dez.* 1951.

¹²⁰ J. LISTER, *Chem. Soc. (London)* 1951, 3123; siehe auch AEC: U. S. Pat. 2566665, 2567661 (1951).

¹²¹ N. LYON (Herausgeber), *Liquid Metals Handbook*, 2. Auflage, Juni 1952; AEC: *Department of the Navy*; TN. TROCKI, *Nucleonics* 10, No. 1, 28 (1952).

¹²² *Chem. Eng. News* 30, 3506 (1952); *Chem.-Ztg.* 1952, 799; *Chem. Eng. Febr.* 1953, 323; E. EVANS und Mitarbeiter, *Nucleonics* 11, No. 1, 67 (1953); *Chem. Eng. News* 31, 894 (1953); *Scient. Am. Dez.* 1952, 58.

wobei hier die erschwerten Bedingungen durch die gleichzeitige Strahleneinwirkung zu berücksichtigen sind. Die Strahlungschemie wird durch diese Untersuchungen auch in ihrer Grundlagenforschung stark gefördert.

Neue Konstruktionsmaterialien (auch z. B. metallkeramische), die thermisch, mechanisch und chemisch beständig sind und günstige nukleare Eigenschaften haben, verfügbar und billig sind, müssen gefunden und erprobt werden. Die Sylvania Electric Products Inc. z. B. arbeitet intensiv an besseren Materialien für Kernreaktoren^{122a}.

Chemische Trennungsmethoden, besonders zur Aufarbeitung und Wiedergewinnung des Brennstoffes – auch Extraktionsmethoden mit organischen Lösungsmitteln, Verwendung von Ionenaustauschern, elektrochemische Methoden usw. –, bieten für den Chemiker ein weites Betätigungsfeld. Die in den USA während des Krieges fast ausschließlich getriebene Zweckforschung

^{122a} Chem. Eng. März 1953, 214; Eng. Min. J. April 1953, 129; Nucleonics 11, No. 4, 66 (1953).

auf dem Gebiete der Atomkernenergie erbrachte gleichzeitig äußerst wertvolle Erkenntnisse für die Grundlagenforschung, die nach dem Krieg in großem Stil systematisch intensiviert und weiter ausgebaut wurde. Viele bis dahin unbekannte physikalische und chemische Daten auch neuerer Elemente und Isotope wurden an extrem kleinen Mengen gewonnen. Zur Gewinnung exakter Daten, besonders von thermodynamischen und spektralen Eigenschaften, mußten Elemente und Verbindungen in Makromengen hergestellt werden. Es ist bemerkenswert¹²³, daß von den radioaktiven selteneren Elementen vor dem Zweiten Weltkrieg nur Radium und Protaktinium rein isoliert werden konnten, in den letzten acht Jahren dagegen allein acht, nämlich Technetium (43), Promethium (61), Polonium (84), Actinium (89), Neptunium (93), Plutonium (94), Americium (95) und Curium (96); bei Astatine (85) und Francium (87) ist das nicht möglich, weil kein Isotop genügender Lebensdauer existiert.

¹²³ J. PERLMAN und T. SEABORG, J. Chem. Educat. 28, 12 (1951).

Über ein Geheimverfahren zur mechanischen Herstellung von Bleistaub bzw. Bleioxyd

Von Dr. Ing. h. c. M. U. SCHOOP

Wenn in eine langsam rotierende Trommel Bleikugeln oder Bleikörper irgendwelcher Form hineingebracht werden, so scheuern sich die Bleikörper gegenseitig, und es entsteht auf rein mechanischem Weg Bleipulver bzw. Bleisuboxyd, dessen Feinheitsgrad und Oxydgehalt innerhalb gewisser Grenzen variabel sind.

Anfänglich – es war dies in den neunziger Jahren – wurden ausschließlich Bleikugeln von 15 mm Durchmesser verwendet; im Laufe der Jahre ergab sich, daß auch Bleikörper mit Vierkantformen ebenso geeignet waren.

Die Länge der mit Perforationen versehenen Eisenblechzylinder beträgt 1,2 m und die Umdrehungsgeschwindigkeit 40–45 je Minute. Der sich bildende Bleistaub fällt durch die kleinen Löcher (4 mm) in den Abfangtrichter und von dort in darunterstehende Behälter. Es handelt sich, wie naheliegend, um reinen Bleistaub, welcher jedoch infolge der Berührung mit der atmosphärischen Luft einer gewissen Oxydation unterliegt. Das Endprodukt ist also im chemischen Sinne Bleisuboxyd.

In den Kölner Akkumulatoren- und Bleiwerken von G. HAGEN geschah die Beschickung der Trommeln alle 24 Stunden; heute wird das Nachfüllen durch eine äußerst sinnreiche Vorrichtung automatisch besorgt. Die Produktion einer Maschine ist innerhalb gewisser Grenzen abhängig von dem gewünschten Feinheitsgrad des Bleisuboxydes.

Das Verfahren hat den nicht zu unterschätzenden

Vorteil, daß ein chemisch reines, sich immer gleichbleibendes Produkt erzielt wird und daß man von der Glätte- und Mennige-Industrie nicht mehr abhängig ist. Ich hatte das Verfahren – als Vorstand des Laboratoriums – zuerst bei G. HAGEN eingeführt. Der Patentschutz wurde seinerzeit seltsamerweise von dem Kaiserlichen Patentamt Berlin abgelehnt.

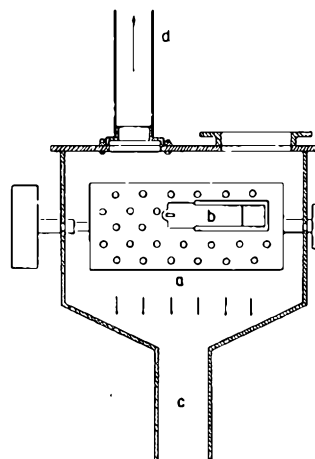


Abb. 1

Abb. 1 dürfte ohne weiteres verständlich sein:

- a bedeutet die mit dem Mahlgut zu beschickende Trommel,
- b ist der Schieber zum Einfüllen,
- c ist das Fallrohr und
- d ist das sogenannte Ventilationsrohr, durch welches die ziemlich warme Luft entweichen kann.

Chronique Chronik Cronaca

Dr., Dr. h. c. EMIL CHRISTOPH BARELL, Ehrenpräsident der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., verstarb am 18. März in seinem achtzigsten Lebensjahr. Er hatte seine mehr als fünfzigjährige, rastlose Tätigkeit dem zielbewußten Ausbau seiner Firma gewidmet. Für seine außerordentlichen wissenschaftlichen Verdienste waren dem Verstorbenen die Ehrendoktorate der Philosophisch-Historischen und der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, der Medizinischen Fakultät der Universität Zürich und der Eidgenössischen Technischen Hochschule verliehen worden.

Das zweite Preisausschreiben des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfung der Technik hat das Thema «Die quantitative Bestimmung des Kunstfaseranteiles in Fasergemischen». Durch die vermehrte Verwendung von künstlichen Fasern in der Textilindustrie stellt sich die Frage der quantitativen Trennung der Natur- und Kunstfasern in zunehmendem Maße. Während für die mengenmäßige Trennung der natürlichen Faserstoffe bewährte Arbeitsverfahren bestehen, ist dies für die Trennung der natürlichen von den künstlichen und der künstlichen Fasern untereinander nur teilweise der Fall. Im Rahmen der Arbeit soll kritisch zu den bestehenden Arbeitsmethoden Stellung genommen werden, und es sollen womöglich neue Verfahren auf Grund experimenteller Untersuchungen gefunden werden. 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, Adresse) des Verfassers angegeben sein. Lösungen sind bis zum 1. Juli 1954 an den Präsidenten des SVMT, Herrn Prof. Dr. mont. h. c. A. VON ZEERLEDER, Rosenbergstraße 25, Neuhausen am Rheinfall, einzureichen.

Die Prof.-J.-Werder-Stiftung mit Sitz in Bern wurde im Jahre 1943 zur Erinnerung an den langjährigen Chef der Sektion für Lebensmittelkontrolle im Eidgenössischen Gesundheitsamt errichtet. Diese Stiftung wird auch 1953 die WENDER-Medaille sowie einen Geldpreis verabsorgen. Die Auszeichnung kann verliehen werden an Personen schweizerischer Nationalität, die sich auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie ausgezeichnet oder in anderer Weise große Verdienste um die Kontrolle, Gesetzgebung oder Technologie der Lebensmittel erworben haben. Ausnahmsweise kann die Medaille auch ausländischen Forschern zuerkannt werden. Vorschläge für die Verleihung oder Bewerbung um die WENDER-Medaille sind mit schriftlicher Begründung bis spätestens zum 15. Juli 1953 an den Stiftungsrat der Prof.-J.-WERDER-Stiftung, Elfenstraße 19, Bern, einzureichen.

Le XXVI^e Congrès International de Chimie Industrielle tiendra ses assises du 21 au 27 juin prochain à la Cité des Congrès du II^e Salon de la Chimie, Porte de Versailles. Près de 200 communications, émanant de spécialistes de tous les pays participants figurent à l'ordre de jour de ses 23 sections. 8 conférences générales seront faites en séance plénière sur les sujets suivants: *Mécanisme de réaction dans la série terpénique*, par M. L. Ruzicka, Prix Nobel, Directeur de l'Institut de chimie organique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich; *Nouvelles méthodes en analyse quantitative organique*, par M. R. Belcher, Professeur à l'Université de Birmingham; *Etat actuel des recherches scientifiques sur les catalyses industrielles*, par M. G.-M. Schwab, Directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Munich; *La détermination de la finesse des matières pulvérulentes industrielles par la méthode de la pipette*, par M. A. H. M. Andreassen, Directeur du Laboratoire for Mortel Glas og Kera-

mik, Dancemark Tekniske Højskole; *Progrès dans la connaissance des milieux réactionnels liquides et interprétation de leur réaction sur les fibres celluloseuses: mercerisation, nitration*, par M. J. Chedin, Ingénieur en Chef des Poudres, Directeur du Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat; *Du tube à essai à l'usine chimique*, par le Dr E. Ott, Directeur des Recherches de la Hercules Powder Company; *Absorption et catalyse*, par M. A. Nasini, Directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Turin; *Le rôle de l'industrie chimique dans les réalisations atomiques françaises*, par M. N. Goldschmidt, Directeur de la Chimie au Commissariat à l'Energie Atomique. Les progrès d'actualité intéressants la chimie et ses applications seront étudiés au triple point de vue scientifique, technique et économique dans les 23 sections du congrès. Ce congrès sera complété par des voyages d'études, organisés dans les régions de Mulhouse, Lyon, Marseille et Grasse, Toulouse, Bordeaux. Les congressistes auront, entre les réunions du congrès toute latitude pour visiter le II^e Salon de la Chimie ou plus de 400 exposants appartenant à la plupart des nations européennes présenteront les derniers progrès réalisés dans le domaine du matériel industriel, de l'appareillage scientifique et des produits chimiques.

Le Génie Chimique occupera une place importante sur le programme du Rassemblement Européen des Arts Chimiques qui se tiendra à Paris du 18 au 29 juin dans l'enceinte du II^e Salon de la Chimie. A ce programme sont inscrites 12 conférences par la 2^e Session de Génie Chimique; 6 études par la journée de la mesure, du contrôle industriel et de la régulation; 4 exposés par la Conférence Européenne de Génie Chimique; un certain nombre de communications scientifiques par le XXVI^e Congrès International de Chimie Industrielle; des causeries techniques et professionnelles par les exposants du Salon. Parmi les conférences se trouvera celle de M. A. Guyer, E. P. F., à Zurich, sur *L'absorption dans les Recherches de Génie Chimique*. Plusieurs sociétés savantes européennes dont les activités portent sur la construction du matériel et la Chimie appliquée se réuniront pendant le Rassemblement et le Salon pour constituer une Fédération Européenne du Génie Chimique en vue d'étudier les problèmes que pose son application.

Das Dechema-Institut für Apparate- und Stoffkunde wird voraussichtlich am 3. Juli 1953 eröffnet. Ziel des Institutes für Apparate- und Stoffkunde ist es, soweit wie nur möglich alle chemischen Apparate für Labor und Betrieb, alle Meß- und Regelgeräte für die chemische Technik, alle Werkstoffe zum Bau chemischer Apparate und die Hilfs- und Betriebsstoffe sowie neue Ausgangsstoffe für die chemische Technik nach Konstruktion, Wirkungsweise, theoretischen Grundlagen und Verwendungsmöglichkeiten zu erfassen und darzustellen. Damit übernimmt das Institut eine Aufgabe, die seit vielen Jahren als wichtig erkannt war. Das Dechema-Institut wird unter Mitwirkung zahlreicher hervorragender Fachgenossen das erste seiner Art nicht nur in Deutschland, sondern auf der ganzen Welt sein. Über die Durchführung und Teilnahme an dieser Neuentwicklung unterrichtet eine vierseitige Druckschrift, die kostenlos durch die Dechema, Frankfurt am Main, W 13, Postfach, erhältlich ist.

Die Große Rationalisierungsausstellung, die vom 18. Juli bis 16. August 1953 in Düsseldorf durchgeführt wird, soll die Besucher mit allen Möglichkeiten rationellen Wirtschaftens bekannt machen und sie sachgemäß und umfassend informieren. Auskünfte erteilt die Nordwestdeutsche Ausstellungs-Gesellschaft, Düsseldorf-Westdeutschland, Ehrenhof 4, Fernruf 45361, Telegrammwort: NOWEA.

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

Präsident/Président: Dr. E. ZIEGLER, Direktor, Kempttal ZH
Kassier/Caissier: W. BUNNI, dipl. chem., Mühlemattstraße 17, Luzern

Sekretär/Secrétaire: Dr. M. LÜTHI, Alpenstraße 10, Burgdorf

Präsident der Schweizerischen Chemiker-Kammer/Président de la Chambre suisse des chimistes: Dr. A. FERRERO, 1, Avenue de Miremont, Genève

Geschäftsstelle und Stellenvermittlung/Bureau et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG, Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telefon (051) 329069

Beitrittsanmeldungen und Adressenänderungen sind an die Geschäftsstelle zu richten. Jahresbeitrag Fr. 20.—, Studenten Fr. 12.—, Firmenmitglieder Fr. 100.—, *Chimia* inbegriffen.

Abonnementsbestellungen von Nichtmitgliedern auf die *Chimia* sind an die Administration: H. R. Sauerländer & Co., 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*, par les non-membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Aarau

Neue Mitglieder

Schneider Fritz, dipl. Ing.-Chem., Klosterstraße 25, Wettingen
 Fries Peter E. Dr., Marschalkenstraße 53, Basel

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

Erfinderschutz

Das Eidgenössische Justiz- und Polizeidepartement hat neben anderen Verbänden auch den Schweizerischen Chemiker-Verband eingeladen, zu einem am 24. September 1952 vom Nationalrat angenommenen *Postulate* Stellung zu nehmen, welches folgenden Wortlaut hat:

«Der Bundesrat wird eingeladen, den eidgenössischen Räten Bericht zu erstatten über eine Revision des Artikels 343 des Schweizerischen Obligationenrechtes, durch die jedem Erfinder, dessen Erfindung gemäß Dienstvertrag dem Arbeitgeber zufällt, ein unabdingbarer Anspruch auf angemessene Entschädigung gewährleistet wird.

Le Conseil fédéral est prié de présenter aux Chambres un rapport pour reviser l'article 343 du code des obligations de manière que tout inventeur dont l'invention appartient selon le contrat de travail à l'employeur a droit à une indemnité équitable et ne peut y renoncer.»

Für die Einreichung der Vernehmlassung wurde dem SchV bis zum 31. Dezember 1953 Frist eingeräumt.

Die Angelegenheit erfordert ein einläßliches Studium. Mitglieder, welche sich auf Grund ihrer Erfahrungen als Erfinder zu diesem Thema äussern können und möchten, sind gebeten, ihre diesbezüglichen Mitteilungen, Anregungen und Wünsche der Geschäftsstelle des SchV, Seefeldstraße 8, Zürich 8, baldmöglichst schriftlich einzureichen; Diskretion wird zugesichert.

Schweizerisches Chemiker-Register

Von der Geschäftsstelle des SchV ist im Laufe des Monats April ein Vorentwurf zu einem *Reglement* für das Schweizerische Chemiker-Register ausgearbeitet und den Präsidenten des SchV sowie der Schweizerischen Chemiker-Kammer, Herren Dr. E. ZIEGLER und Dr. A. FERRERO, unterbreitet worden. Die weitere Behandlung erfolgt zunächst durch eine hierfür eingesetzte Spezialkommission, welcher neben den vorgenannten Herren die Vorsitzenden der beiden Ständekommissionen, Herren Prof. Dr. R. SIGNER und W. EDINGER, dipl. chem., sowie Rechtsanwalt DÜNKELBERG angehören. Im Anschluß daran wird die Behandlung und Beratung durch die Schweizerische Chemiker-Kammer erfolgen, in deren Kompetenz die endgültige Beschlussfassung fällt.

Delegation

Der Vorstand hat Herrn Vizepräsident Dr. A. FERRERO zum Delegierten für internationale Tagungen und Geschäfte bestimmt.

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Synthetic Methods of Organic Chemistry. An Annual Survey. Vol. 6. Von W. THEILHEIMER. XI + 401 Seiten. Verlag S. Karger, Basel/New York 1952. Gebunden Fr. 54.10. — Der vorliegende, in englischer Sprache erschienene sechste Band setzt als erster einer zweiten Serie das früher begonnene Werk in konsequenter Weise fort. Es werden hauptsächlich synthetische Methoden aus den Jahren 1949–1950 sowie zum Teil solche aus dem Jahre 1951 in 911 Auszügen referiert. Mit eingeschlossen sind auch Zitate zu Referaten früherer Bände. — Die einzelnen Reaktionen werden wiederum nach dem schon früher benutzten formalen Ordnungsprinzip eingeteilt. Wer dieses Prinzip nicht liebt, kann sich ohne weiteres auf das ausführliche Sachregister stützen. — Der große Wert, den diese Sammlung von Methoden für den Organiker besitzt, ergibt sich von selbst; mit der kontinuierlichen Weiterführung der

Reihe wächst er stetig an. Druck und Ausstattung des Buches sind, wie schon früher, vorzüglich. H. SCHMID

Die chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebengebiete. Band 1: Firmenkundlicher Teil. 6. Auflage. 236 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH, Zürich 1952/53. Gebunden Fr. 18.—. — Nach einer einleitenden Betrachtung von Prof. Dr. H. MOLLER über die schweizerische Chemiewirtschaft im Lichte europäischer Zusammenarbeit folgt das über 900 Betriebe umfassende, nach Spezialgebieten eingeteilte Firmenverzeichnis. Darin werden Angaben gemacht über Standort der Fabrik, Adresse der Verwaltung, Telefon, Telegrammadresse, verwendete Codes, Bankverbindungen, Postscheck, Gründungsjahr, Kapital, Verwaltungsrat, Direktion, Prokuristen, Erzeugnisse, Zahl der Arbeiter und Angestellten, Be-

triebsanlagen und Tochtergesellschaften. Die über die verschiedenen Abteilungen verteilten Firmen können nach einem alphabetischen Firmenverzeichnis gefunden werden. Außerdem enthält dieses nun bereits in sechster Auflage vorliegende Buch noch ein Bezugsquellenregister und ein Verzeichnis der Berufsverbände.

CH. SCHWEIZER

Einführung in die chemische Physiologie. Von E. LEHNARTZ. 10. Auflage. XV + 549 Seiten, 119 Abb. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. Gebunden DM 39.60. – Das bekannte Lehrbuch von LEHNARTZ, dessen zehnte Auflage hier vorliegt, ist in seinem Aufbau und seiner Struktur gleichgeblieben und behandelt wiederum zuerst ausführlich die chemischen Bausteine des Körpers, also Kohlehydrate, Lipide und Proteine. Es wird damit einem Bedürfnis des Unterrichts entsprochen, den Studenten diesen Teil der organischen Chemie in Erinnerung zu rufen bzw. in erweiterter Form beizubringen. Obwohl es sehr reizvoll wäre, Lehrbücher der physiologischen Chemie ausschließlich vom Standpunkte der dynamischen Biochemie aus zu schreiben, wird man zugeben müssen, daß solche Kapitel über die Chemie der Zellbestandteile durchaus erwünscht sind, insbesondere wenn sie sich, wie im vorliegenden Falle, übersichtlich und klar präsentieren. – Die Wirkstoffe des Körpers nehmen, wie sich das heute gebührt, einen großen Raum ein. Diese Kapitel haben starke Ausweitungen erfahren im Sinne einer Anpassung an den Stand der heutigen Forschung. Das gilt auch für die Abschnitte über intermediären Stoffwechsel. Hier könnte manches auch in anderer Reihenfolge ebenso zweckmäßig dargestellt werden. – Ein großer Abschnitt über die physiologische Chemie einiger Organe, wie Leber, Muskulatur, Niere usw., beschließt das ausgezeichnet gedruckte und ausgestattete Buch, das sich schon von Anfang an großer Beliebtheit erfreute und Studierenden bestens empfohlen werden kann.

K. BERNHARD

Polysaccharide Chemistry. Von R. L. WHISTLER und C. L. SMART. XV + 493 Seiten. Academic Press, New York 1953. Gebunden \$ 10.80. – Auf erstaunlich kleinem Raum ist es den Autoren in der vorliegenden Monographie gelungen, die wichtigsten Forschungsergebnisse für alle überhaupt bekannten Polysaccharide zusammenzutragen. Für jede einzelne Polysaccharidgruppe werden Vorkommen, Darstellung, Struktur, chemische und physikalische Eigenschaften eingehend und kritisch behandelt. Technologische Fragen nehmen einen relativ kleinen Raum ein, wodurch es möglich wurde, eine Überdimensionierung einzelner Kapitel, wie Cellulose, Pektine und Stärke, zu vermeiden. Dafür ist dem enzymatischen Abbau und den abbauenden Enzymen selber überall dort Aufmerksamkeit geschenkt, wo etwas darüber bekannt ist. Das Buch ist also weniger für den Technologen als für den Forscher chemischer und biochemischer Richtung geschrieben, der über Polysaccharide arbeitet oder mit ihnen in Berührung kommt. Ein außerordentlich großes Literaturverzeichnis hilft ihm, nach rasch gewonnener allgemeiner Orientierung zu den Quellen selber vorzudringen. Dem vorgerückten Studenten und allen mit der Kohlehydratchemie weniger vertrauten Lesern wird

die Lektüre durch zwei einführende Kapitel erleichtert, die sich ganz allgemein mit Vorkommen, Klassifizierung und Methoden der Präparation und der Untersuchung der Polysaccharide befassen. Das Buch ist sehr klar und leicht lesbar geschrieben, der Stoff übersichtlich gruppiert. Für das wissenschaftliche Niveau gibt schon ein Vorwort des bekannten Kohlehydratforschers und Mitherausgebers der *Advances in Carbohydrate Chemistry*, M. L. WOLFROM, Gewähr. Wer rasche Übersicht und zuverlässige Orientierung wünscht, wird aus dem Werke großen Nutzen ziehen.

H. NITSCHMANN

Berechnung der Ausmauerung stählerner Gefäße. Von W. MATZ. (Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen, herausgegeben von J. SPANGLER und W. MATZ, Band I.) VIII + 75 Seiten, 15 Abb. Springer-Verlag, Berlin 1953. Geheftet DM 10.50. – Für die Verarbeitung saurer oder alkalischer Reaktionsgemische müssen aus Gründen der Festigkeit vielfach stählerne Gefäße und Apparate verwendet werden. Um Korrosion des Werkstoffes zu vermeiden, muß der Stahl durch eine Verkleidung geschützt werden. Falls dazu ein billiges, jedoch bei wesentlich höheren Temperaturen als 100 °C beständiges Material gebraucht werden soll, wendet man dazu die Ausmauerung an und gebraucht dabei Wasserglas- bzw. Kunstharzkitte. Für die Haltbarkeit der Ausmauerung bzw. des gesamten ausgemauerten Gefäßes sind nicht nur die Eigenschaften des Kittes, sondern auch die Wärmedurchgangs- und Wärmedehnungseigenschaften von Mauerwerk und Stahl maßgeblich. – Das nun erschienene, von einem Fachmann auf diesem Gebiet verfaßte Buch bringt, fußend auf vorhandenen Erkenntnissen, eine mathematische, physikalisch wohl begründete Theorie zur Berechnung ausgemauerter Gefäße. Eine Anzahl von Berechnungsbeispielen zeigt anschaulich die praktische Anwendung der gegebenen Grundlagen. – Es ist zu begrüßen, daß auch hier die wissenschaftliche Behandlung der Probleme die Empirie ersetzt. Das in seiner Art grundlegende Buch ist für den gedachten Zweck eine wertvolle Hilfe.

L. PIATTI

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Aufgabensammlung zur Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik. Von W. MATZ. XII + 138 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1953. Broschiert DM 16.–, gebunden DM 18.–.

The Harvey Lectures delivered under the auspices of The Harvey Society of New York 1951/1952 by A. R. TODD, F. R. WINTON, H. W. MAGOUN, W. B. WOOD jr., I. L. CHAIKOFF, C. M. WILLIAMS, L. D. FLEXNER, W. H. SEEGER and L. ZECHMEISTER. VIII + 271 Seiten. Academic Press, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 7.50.

Theoretische organische Chemie. Von W. HÜCKEL. Teil I, V + 145 Seiten; Teil II, III + 160 Seiten. Bände 34/35 des Sammelwerkes: Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Broschiert je DM 10.–.

Extraits Referate Relazioni

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

Allgemeine anorganische Industrien Industries minérales générales

661.2... *L'industrie française de l'acide sulfurique.* J. M. LEROLLE, *Chimie et Ind.* 69, 435-46 (1953). – Il est curieux de noter que, dans son principe de base, la fabrication de l'acide sulfurique n'a que très peu évolué jusqu'à ces dernières années.

Le principe des chambres est resté le même depuis la construction de la tour de concentration GLOVER, en 1861, jusqu'à l'apparition du procédé KACHKANOFF. La partie essentielle de ce procédé est l'ensemble des tours de fabrication qui sont en acier ordinaire. Elles comportent quelquefois un empilage de corps réfractaires afin d'assurer un bon contact entre les gaz et le liquide d'arrosage. Ce liquide d'arrosage n'est pas de l'eau, comme dans les chambres de plomb, mais un acide sulfurique nitreux d'une composition bien déterminée. Cet arrosage est

assez copieux et l'acide circule en circuit fermé comprenant les tours, des réfrigérants, des pompes. Généralement, une installation, mettons de 50 t/j d'acide sulfurique, comporte trois tours de fabrication à travers lesquelles le même acide est en circulation. Si curieux que cela paraisse, l'acier n'est pas attaqué par l'acide sulfurique nitreux à une certaine concentration, et malgré la température relativement élevée de l'acide sortant de la colonne. L'avantage de ce procédé est de supprimer la majeure partie du plomb qui était nécessaire pour l'ancien procédé des chambres. De plus, on obtient une forte production d'acide sulfurique par mètre cube de capacité et par 24 heures; elle varie entre 80 et 100 kg. Un autre avantage est enfin de pouvoir adjoindre à cette fabrication d'acide sulfurique une fabrication d'acide nitrique, qui est alors beaucoup plus simple qu'une unité complètement indépendante (procédé MATIGNON-KACHKAROFF). Le procédé de contact pour la fabrication de l'acide sulfurique, également, a peu évolué dans son principe depuis 1895, jusqu'à l'apparition très récente de la catalyse humide. Dans ce procédé américain, l'air est utilisé tel quel, sans séchage à la fabrication. Le soufre fondu est pompé dans un brûleur monté sur un four horizontal du type normal. Dans le brûleur, on n'injecte que la quantité d'air nécessaire pour obtenir des gaz à 10-12 % de SO_2 . Ces gaz sont refroidis dans une chaudière et pénètrent, après filtration, dans la première masse de catalyse. Après ce premier stade d'oxydation, on injecte une nouvelle quantité d'air atmosphérique brut, qui a pour but de refroidir les gaz et d'apporter de l'oxygène pour le stade suivant de catalyse. Après le deuxième stade suit une nouvelle injection d'air, et ainsi de suite jusqu'à obtention du taux de conversion désiré. Le gaz sortant du convertisseur barbote ensuite dans l'acide sulfurique 66° (ou moins) pour absorber le SO_3 . Après le barbotage qui produit un brouillard acide, les gaz sont traités dans un dévésiculateur constitué par un venturi à étranglement duquel on pulvérise de l'acide à quelques degrés Baumé. Il y a agglomération du brouillard et les gouttelettes sont arrêtées dans un cyclone.

C. S.

661.5... *Wisconsin-Salpetersäure-Verfahren*. J. W. CLEGG, Dechema-Monographien 21, 281-8 (1952). – Ebenso wirtschaftlich wie das Ammoniakverfahren soll die Gewinnung von Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff nach dem neuen «Wisconsin-Verfahren» sein. Bei diesem wird die Synthese des Stickstoffoxydes aus Stickstoff und Sauerstoff in mit Magnesiakugeln gefüllten und mit Magnesia ausgekleideten Öfen bei einer Temperatur von 2100–2250°C vorgenommen. Die Erhitzung des Inneren wird mit Erdgas, Stadtgas oder Brennöl vorgenommen, welche das einzige benötigte Rohmaterial bilden. Die langsame spontane Oxydation von Stickstoffoxyd zum Dioxid wird in Oxydationskammern unter der katalytischen Wirkung von trockenem Silikagel mehr als um das Hundertfache beschleunigt. Schließlich wird das gebildete Stickstoffdioxid in einer weiteren Silikagelkammer adsorbiert. Die Desorption wird dann unter Erzielung jeder gewünschten Konzentration durch Einleiten von heißem Stickstoffdioxid vorgenommen. Die Überführung des Stickstoffdioxides in Salpetersäure erfolgt in der üblichen Weise durch Oxydation-Absorption in Wasser. Das Verfahren hat wahrscheinlich den Vorteil, kleinen Anlagen besser angepaßt zu sein als das Ammoniakverfahren.

C. S.

661.63... *Rohphosphataufschluß*. E. C. KAPUSTA, Chem. Eng. News 30, 28-30 (1953). – Unter dem Einfluß des gegenwärtigen Schwefelmangels hat man auch in den USA versucht, die zum Aufschluß des Rohphosphates benötigte Schwefelsäure durch andere Säuren zu ersetzen. Vorgeschlagen wurden ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, ein Gemisch von Salpetersäure und Phosphorsäure sowie Salpetersäure allein. In allen Fällen kann eine Behandlung mit gasförmigem Ammoniak und ein Zusatz von Kaliumchlorid erfolgen, worauf man den Mischdünger noch trocknet.

C. S.

661.63... *Rohphosphataufschluß durch Schmelzen mit Magnesium- und Kaliumsulfaten*. G. L. BRIDGER und D. R. BOYLAN, Ind. Eng. Chem. 45, 646-52 (1953). – Da sowohl Schwefelsäure als auch Phosphorsäure zu ihrer Herstellung Schwefel benötigen, wurde auch der Aufschluß von Fluorapatit durch Schmelzen im elektrischen Ofen mit Magnesium- und Kaliumsulfaten ins Auge gefaßt. Bei Verwendung von Langbeinit $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ konnte so auf wirtschaftlich befriedigende Weise ein Phosphor-Kalium-Magnesium-Dünger erzielt werden.

C. S.

661.63... *Angereicherte und konzentrierte Superphosphate*. L. D. YATES u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 681-90 (1953). – Die steigende Nachfrage nach hochwertigen Düngemitteln hat auch für angereicherte und hochkonzentrierte Superphosphate erhöhtes Interesse gebracht. Angereichertes Superphosphat kann aus einem Gemisch von gewöhnlichem und konzentriertem Superphosphat oder dem Produkt der Behandlung von Rohphosphat mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure bestehen. Hochkonzentriertes Superphosphat, bekannt als doppeltes oder dreifaches Superphosphat, gewinnt man durch Behandlung des Rohphosphates mit Phosphorsäure allein. Bisher waren diese Produkte kaum von praktischem Interesse, da die benötigte Phosphorsäure im allgemeinen nicht genügend billig zu haben war. Dies dürfte sich aber in nächster Zeit ändern, da die Atomenergiekommission der Gewinnung von Phosphorsäure nach dem nassen Verfahren zur Gewinnung der Uransalze aus dem Rohphosphat erhöhtes Interesse entgegenbringt. Mit der steigenden Produktion von Phosphorsäure nach dem nassen Verfahren dürften sich dann auch Möglichkeiten für die Verwendung dieses Produktes zur Gewinnung von angereichertem und hochkonzentriertem Superphosphat ergeben.

C. S.

667.62... *Die Aluminiumfarben*. A. MÜLLER, Aluminium (Düsseldorf) 29, 106-10 (1953). – Al-Farben sind Anstrichfarben, die als Pigment Al-Flockenpulver enthalten. Die Zusammensetzung und Art der Bindemittel (trocknende Öle, natürliche und künstliche Harze, Cellulose- und Bitumenlacke), der Verdünnner (Lackbenzin, aromatische Lösungsmittel), der Sikkative (auf Kobalt- und Manganbasis) und der Feinheitgrad des Al-Pulvers müssen jeweils nach dem Verwendungszweck ausgesucht werden. Der Gehalt an Al sollte dabei nicht unter 24 % liegen und der flüchtige Anteil 45 % nicht übersteigen. Die größte Bedeutung der Al-Farben liegt auf dem Gebiet des Korrosions- und Rostschutzes. Durch die ebene Anordnung der Al-Schüppchen und die Wirkung des bei der Pulverherstellung zugesetzten Stearins entsteht ein ausgezeichnete, wasserabstoßender und undurchlässiger Schutzfilm, der die Wirkung der üblichen Rostschutzfarben übertrifft. Die Al-Farben, die auch wirtschaftlich interessant sind, werden weiter verwendet für hitzeständige Anstriche, Feuerschutz und Dekoration.

H. KELLER

667.62... *Schutzanstriche für Aluminiumlegierungen im Schiffbau*. J. C. KINGCOME, Light Metals 16, 48-52 (1953). – Im Schiffbau werden Überwasserteile aus Al wegen dem Aussehen und zum Schutz vor galvanischer Korrosion in Berührung mit anderen Metallen mit einem Anstrich versehen, der meistens aus einem Deckanstrich mit Pigmenten (ZnO , TiO_2) besteht. Unter Wasser kommt noch der Schutz vor dem Ansetzen von Meerestieren und Algen hinzu. Die sonst verwendeten Cu-, Pb- und Hg-haltigen giftigen Anstriche wirken korrodierend auf das Al, und Anstriche mit organischen Giften erwiesen sich als zu wenig dauerhaft. Untersuchungen in England und Amerika zeigten nun, daß ohne Gefahr von Korrosion Cu-haltige Anstriche verwendet werden können, wenn zuerst eine korrosionsverhütende Grundierung auf das Al aufgebracht wird. Als solche wird Zn-Tetraoxychromat in Polyvinylacken und als eigentlicher Schutzanstrich Cu-Oxyd in Polyvinyl-, Chlorkautschuk- oder Harzlacken verwendet.

H. KELLER

666.1/2... *Chemische Bearbeitung von photosensitivem Glas*. S. D. STOOKEY, Ind. Eng. Chem. 45, 115–8 (1953). – Als lichtempfindliche Gläser werden gewisse Silikatgläser bezeichnet, welche Zusätze enthalten, die bei der Einwirkung aktinischen Lichtes (Röntgen- und Ultraviolettstrahlen) und darauffolgende Wärmebehandlung permanente photographische Bilder ergeben. Am geeignetsten erwies sich ein Glas, das im wesentlichen aus mit Kalium- und Aluminiumoxyd modifiziertem Lithiumsilikat besteht, welches als photosensible Bestandteile Spuren von Cerium- und Silberverbindungen enthält, welche bei der Wärmebehandlung als Kristallisationszentren für die nichtmetallischen Kristalle dienen. Unter dem Einfluß des Lichtes und der darauffolgenden Wärmebehandlung bildet sich dann kristallisiertes Lithiumsilikat, welches in verdünnter Fluorwasserstoffsäure schneller gelöst wird als das unveränderte Glas. Auf diese Weise können ähnliche Effekte erzielt werden wie mit Bohren, Schneiden oder Gravieren des Glases. Anwendungsmöglichkeiten scheinen neben dem Gravieren, das auch Druckplatten ergibt, auch die Herstellung von perforierten Glasfilterplatten mit Öffnungen verschiedener Größe, Herstellung kleinster Glasteilchen für elektronische Zwecke und die Fabrikation von Spindnüssen zu bieten. C. S.

666.7/8... *Verbesserte Portlandcementmörtel mit Polyvinylacetatemulsionen*. J. M. GEIST u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 759–67 (1953). – Portlandcementmörtel und -beton haben als Baumaterial den hauptsächlichsten Nachteil der geringen Zugfestigkeit, welche man auf verschiedenem Wege (Regulierung des Wasser-Zement-Verhältnisses, Zusätze wie Kautschuklatex usw.) zu verbessern suchte. Eine ganz besonders gute Verbesserung der Zugfestigkeit wurde mit einem Zusatz von Polyvinylacetatemulsionen erzielt. Gleichzeitig wurden dadurch auch die Bindefestigkeit, die Ausdehnbarkeit und die Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung und Korrosion erhöht. Ganz besonders ist hervorzuheben, daß das Maximum der Verbesserung beim Aushärten an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und Feuchtigkeit erzielt wird, während die Cementmörtel ohne Zusatz ihre besten Eigenschaften beim Aushärten in Wasser oder Dampf ergeben. C. S.

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

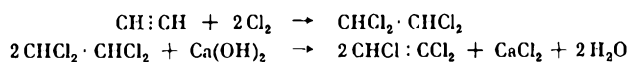
661.715.1/3... *Methansynthese durch Hydrieren von Kohlenoxyd*. M. M. GILKESON u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 460–7 (1953). – In Anbetracht des steigenden Bedarfes an gasförmigen Kohlenwasserstoffbrennstoffen hat man auch die direkte oder indirekte Hydrierung von Kohle ins Auge gefaßt, da diese in größeren Mengen vorkommt als das Naturgas. Eine solche Methansynthese wird durch kontinuierliches Durchleiten eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch eine Röhre aus rostfreiem Stahl ermöglicht, deren Innenseite als Katalysator wirkt. Die Wahl des rostfreien Stahls wurde nicht nur wegen seiner physikalischen Eigenschaften getroffen, sondern auch deshalb, weil er nicht auch die Umwandlung von Kohlenoxyd in Kohlenstoff und Kohlenstoffdioxid katalysiert. C. S.

661.72... *Neues Verfahren zur Gewinnung von Furfurol aus Haferspelzen*. B. HOTTENROTH und A. PURR, Chem.-Ing.-Techn. 25, 81–8 (1953). – Anstatt die Furfurolbildung durch hochgespannten Wasserdampf zu erreichen, wird die Zugabe eines heißen Suspensionsmittels von hohem Siedepunkt zu den pentosanhaltigen Rohmaterialien vorgeschlagen. Die Hydrolyse wird mit der nichtflüchtigen Schwefelsäure vorgenommen und dann das entstehende Furfurol mit überhitztem Wasserdampf abgetrieben. Dieses Verfahren erübrigt die Anschaffung kostspieliger, druckbeständiger Reaktionsgefäße und erfordert vermögensmäßig geringen Zeit- und Energieaufwand. C. S.

661.723... *Chlorierung von Kohlenwasserstoffen*. W. HINCHIKIND, Dechema-Monographien 21, 319–39 (1952). – Die Chlorierung sowohl von aliphatischen als auch von aromatischen

Kohlenwasserstoffen ist eines der bedeutendsten Verfahren der amerikanischen chemischen Industrie. Die Chlorierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von solchen mit kleinem Molekulargewicht, wird seit 1935 mit technischem und wirtschaftlichem Erfolg durchgeführt. Im Gegensatz zu den altbekannten Verfahren der Chlorierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie Äthylen und Benzol, ist die Chlorierung des Methans und seiner Homologen bekanntlich sehr viel schwieriger. Hier muß das Chlor photochemisch oder thermisch aktiviert werden. Beide Verfahren haben ihre Vor- und Nachteile. Bei der photochemischen Methode können schon Spuren von Verunreinigungen die Reaktion zum Stillstand bringen. Die thermische Methode benötigt eine Anlaufftemperatur von wenigstens 250°C; diese Temperatur, zu der dann noch die hohe Reaktionswärme kommt, benötigen eine sehr genaue Temperaturkontrolle. Im Gegensatz zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen addieren ungesättigte Kohlenwasserstoffe leicht Chlor, oft schon bei Raumtemperatur mit oder ohne Katalysator. Sie lagern auch Chlorwasserstoff an, dies jedoch nur in Gegenwart eines Katalysators. Auch Hypochlorsäure kann als Chlorierungsmittel in Betracht kommen. C. S.

661.723... *Äthylentrichlorid*. C. B. SHEPHERD, Chem. Eng. News 31, 234–7 (1953). – Äthylentrichlorid ist ein Lösungs- und Reinigungsmittel, das in steigendem Maße zum Entfetten von Metallen und zum Reinigen von Textilien verwendet wird. In den USA wird der größte Teil des Äthylentrichlorids aus Acetylen gewonnen, das man mit Chlor zu Äthantetrachlorid umsetzt und dieses dann mit Kalkwasser dehydrochloriert:

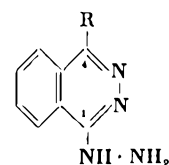


Eine geringere Menge Äthylentrichlorid soll auch aus Äthylchlorid bei dessen Verarbeitung auf Äthylenglykol als Nebenprodukt erhalten werden. C. S.

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

615.3... *Biosynthese von Cobalamin durch Bacillus megatherium*. J. A. GARIBALDI u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 838–46 (1953). – In guter Ausbeute wird Vitamin B₁₂ durch *Bacillus megatherium* in einem mclassehaltigen Nährboden erzeugt, was besonders auch für die Erzeugung eines eiweiß- und vitaminreichen Futterzusatzmittels an Stelle von Hefe in den Tropen von Bedeutung sein dürfte. C. S.

615.31... *Experimentelle Untersuchungen über die Kreislaufwirkung der blutdrucksenkenden Hydrazinophthalazinderivate Apresolin und Nepresol*. H. J. BEIN u. a., Schweiz. med. Wschr. 83, 336–40 (1953). – Eine neue Gruppe blutdrucksenkender Substanzen mit besonderem Wirkungscharakter bilden die Hydrazinophthalazinderivate von der allgemeinen Formel:

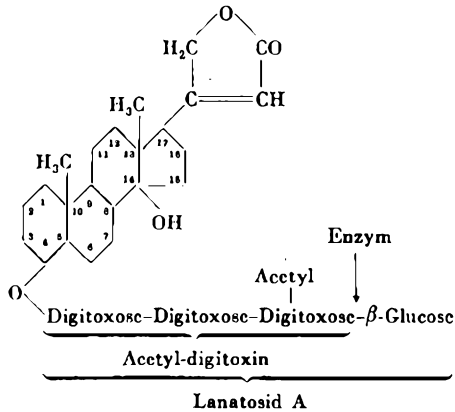


Für die mit 1-Hydrazinophthalazin («Apresolin») (R = H) und mit 1,4-Dihydrazinophthalazin («Nepresol») (R = NH · NH₂) an verschiedenen Tierarten (Kaninchen, Katze, Hund) in etwa gleicher Weise zu beobachtende blutdrucksenkende Wirkung sind der allmähliche Eintritt, das begrenzende Ausmaß und die lange Dauer charakteristisch. C. S.

615.31... *Hydrazinophthalazine bei Hypertension*. A. F. ESSELMER u. a., Schweiz. med. Wschr. 83, 340–5 (1953). – «Apresolin» und «Nepresol» besitzen auch klinisch einen blutdrucksenkenden Effekt. Die Nebenerscheinungen sind häufig, unan-

genehm, aber immer reversibel; sie verunmöglichen manchmal die Fortsetzung der Therapie. «Nepresol» hat gegenüber «Apresolin» den Vorteil einer besseren Verträglichkeit bei etwas größerer Wirksamkeit. Diese interessanten, aber therapeutisch nicht immer wirksamen Mittel stehen noch im Stadium der klinischen Prüfung. C. S.

615.32... *Acetyl-digitoxin*. A. STOLL und W. KREIS, Schweiz. med. Wschr. 83, 266–7 (1953). – Von den in der *Digitalis lanata* genuin vorkommenden herzaktiven Glycosiden ergibt das Lanatosid A durch planmäßig durchgeführten Abbau das Acetyl-digitoxin als Zwischenprodukt:



Das Acetyl-digitoxin tritt in zwei deutlich voneinander verschiedenen, isomeren Formen auf, die als α - und β -Form bezeichnet wurden. Sie unterscheiden sich namentlich in ihrem Drehwert und in ihrer Löslichkeit. C. S.

615.32... *Zur Pharmakologie des Acetyl-digitoxins*. a. E. ROTHLIN u. a., Schweiz. med. Wschr. 83, 267–9 (1953). – Die vornehmliche Indikation für α -Acetyl-digitoxin stellen tachykarde Herzinsuffizienzen dar. α -Acetyl-digitoxin hat eine lange Wirkungsdauer, die aber kürzer ist als die des Digitoxins. Bei Überdosierung erzeugte es in chronischen Versuchen an der Katze aber weniger häufig Erbrechen, geringere Rhythmusstörungen und weniger intensive morphologische Veränderungen am Herzmuskel und am Reizleitungssystem. Die bessere Verträglichkeit und das raschere Abklingen der Wirkung bedingen eine größere therapeutische Breite bzw. bessere Steuerbarkeit sowie wegen der schwächeren Kumulation eine geringere Intoxikationsgefahr. C. S.

615.32... *Acetyl-digitoxin, eine neues herzwirksames Glycosid*. W. LÖFFLER u. a., Schweiz. med. Wschr. 83, 290–301 (1953). – Das α -Acetyl-digitoxin eignet sich besonders bei pulsbeschleunigten Herzstörungen. In solchen Fällen ist es im Hinblick auf ein rasches Erreichen der optimalen Schlagfrequenz dem Strophantin überlegen. Starke frequenzsenkende Wirkung, ver-

bunden mit guter enteraler Resorption, relativ raschem Wirkungseintritt, gutem harntreibendem Effekt und großer therapeutischer Breite, sind seine hervorstechendsten Merkmale. Die im Vergleich zum Digitoxin raschere Reversibilität der Wirkung äußert sich in einer besseren Steuerbarkeit der Therapie. C. S.

615.32... *Herstellung von Karotinkonzentraten aus getrocknetem Alfalfamehl*. H. L. MITCHELL u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 415–7 (1953). – Zur Abtrennung von Chlorophyll und Xanthophyll von Karotin aus dem Extrakt des Alfalfagrasses eignet sich am besten Tricalciumphosphat, welches Karotin kaum, Chlorophyll und Xanthophyll aber stark adsorbiert. Es ist außerdem billig und leicht regenerierbar. C. S.

615.37... *Penicillin aus chemisch definierter Nährlösung*. P. HOSLER und M. J. JOHNSON, Ind. Eng. Chem. 45, 871–4 (1953). – Als Nährlösung für die penicillinerzeugenden Stämme kann man an Stelle des bisher verwendeten Maiscinweichwassers eine synthetische Lösung verwenden und den Milchsucker durch Traubenzucker ersetzen. C. S.

615.37... *Penicillinproduktion durch pigmentfreie Schimmelpilze*. R. F. ANDERSON u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 768–73 (1953). – Durch Mutation wurden pigmentfreie Stämme von *Penicillium chrysogenum* hergestellt, welche also das Entfernen der gelben Farbe zur Erzielung eines weißen, kristallinen Penicillins überflüssig machen. Es wurde ein Stamm erzielt, der beinahe die doppelte Ausbeute an Penicillin ergibt, das zu etwa 99 % aus Penicillin G besteht. C. S.

615.38... *Dextran*. G. H. BIXLER u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 692–705 (1953). – Das schleimige Dextran wird heute im großen unter der Einwirkung eines Stammes von *Leuconostoc mesenteroides* aus Saccharose erhalten. Durch Aufspalten des hochpolymeren Produktes mit Salzsäure erhält man Fraktionen, aus denen durch fraktionierte Ausfällung das als Blutersatzmittel verwendete Dextran mit einem Molekulargewicht von etwa 75000 frei von den unerwünschten Fraktionen mit höherem und mit niedrigerem Molekulargewicht erhalten wird. Das klinische Dextran wird durch Versprühen getrocknet und dann verpackt. C. S.

615.38... *Beschränkte thermische Depolymerisation von Dextran*. I. A. WOLFF u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 755–9 (1953). – Das von *Leuconostoc mesenteroides* gebildete natürliche Dextran kann auch durch Erhitzen während 5 Stunden auf 200°C zu dem als Blutverdünner gewünschten Polymerisationsgrad abgebaut werden. C. S.

615.75... *Tuberkulose und Rimifon*. «Team Schweizerischer Tuberkuloseärzte», Schweiz. Apoth. Ztg. 91, 236–7 (1953). – Rimifon (Chimia 6, 150, 1952) trägt wesentlich zur Heilung bei, genügt aber in vielen Fällen nicht allein, um eine völlige Vernarbung der Tuberkulose herbeizuführen. Die Sanatoriumskur ist also durch Rimifon nicht bedeutungslos geworden. C. S.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Zwischenprodukte für die Synthese von Vitamin A und verwandten Verbindungen

Glaxo Laboratories Limited, Greenford (Großbritannien):

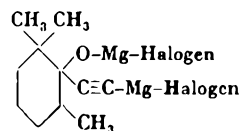
HP 284800 (P 49). 3-Methyl-octadien-(4,6)-in-(1)-ol-(3). Umsetzung von Crotonylidenaceton mit einem Alkaliacetylenid in flüssigem Ammoniak.

HP 285127 (P 49). 2,6,6-Trimethyl-1-äthynyl-cyclohexen-(1). Thermische Zersetzung von Estern des 1-Oxy-2,6,6-trimethyl-1-äthynyl-cyclohexans.

HP 288163 (P 49). 6-Methyl-octadien-(3,5)-in-(7)-ol-(2). Aus 3-Methyl-octadien-(4,6)-in-(1)-ol-(3) mittels einer wässrigen Säure.

HP 288164 (P 49). 6-Methyl-octatrien-(3,5,7)-ol-(2). Aus 3-Methyl-octatrien-(1,4,6)-ol-(3) durch Umlagerung mittels einer wässrigen Säure.

HP 288165 (P 49). 3-Methyl-1-(1'-oxy-2',6',6'-trimethyl-cyclohexyl)-octadien-(4,6)-in-(1)-ol-(3). Umsetzung von



mit Crotonylidenaceton.

2. Steroide

Research Corporation, New York:

HP 284798 (49). $\Delta^{23,3\alpha}$ -Acetoxy-11-keto-12-brom-24,24-diphenyl-choleol. Behandlung von $\Delta^{23,3,9}$ -Epoxy-11-keto-24,24-diphenyl-choleol mit Essigsäureanhydrid und Bromwasserstoff.

HP 284799 (49). $\Delta^{20,23}$ -3 α -Acetoxy-11-keto-12,21-dibrom-24,24-diphenyl-choleoladien. Einwirkung von Bromsuccinimid auf die entsprechende 12-Monobromverbindung unter Belichtung.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 286494 (49). Δ^5 -Pregnen-3,20-diol. Man oxydiert ein Δ^5 -3-Acyloxy-pregnenyl-(20)-alkyl-keton (unter Schutz der Doppelbindung) mittels einer Persäure und verseift die gebildete 3,20-Diacetyl-oxy-Verbindung.

HP 287861 (49). Δ^5 -3-Oxy-17-acetoxy-androsten. Oxydation von Δ^5 -3-Oxy-20-keto-pregnen unter Schutz der Doppelbindung und Zusatz eines sauren Katalysators bei unter 15° mit einer aromatischen Persäure.

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

HP 287862 (46). Δ^5 - β , 12 α -Dioxy-ätio-choleensäure. Behandlung von β , 6 β -Dioxy-12 α -acetoxy-ätio-allocholansäuremethylester mit Mesylchlorid in Pyridin, Abspaltung der 6-Mesyloxy-Gruppe unter Bildung einer Doppelbindung, Verseifung.

3. Zwischenprodukte für die Herstellung von Chloramphenicol und verwandten Verbindungen

Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 285129 und 285130 (P 48). Vollständig acylierte trans-1-Phenyl-2-amino-propandiol-(1,3).

HP 285137 (P 48). p-Nitro- α -amino- β -oxy-propiofenon.

HP 286106 (P 48). cis-1-(p-Nitro-phenyl)-2-acetyl-amino-propan-1,3-diol.

4. Stickstoffringverbindungen

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 284410 (P 49). Melamin. Umsetzung von Harnstoff mit Ammoniumsulfamat bei gewöhnlichem Druck und bei 250 bis 400°.

HP 285133 (P 49). Melamin. Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenmonoxyd bei 230 bis 450° und mindestens 7 kg/cm² in Gegenwart eines wasserfreien Katalysators.

American Cyanamid Company, New York:

HP 286107 (P 48). Melamin. Umsetzung von Calciumcyanamid mit Ammoniak und Kohlendioxyd in einem geschlossenen Gefäß.

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 284073 (50). Pyridin-3,5-carbonsäure-monoamid. Einwirkung von Ammoniak auf die freie Säure oder die Monoester.

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

HP 286108 (50). Pyridin-3-aldehyd. Erhitzen von Pyridyl-3-carbinol zusammen mit einem Oxydationskatalysator und einem Wasserstoffakzeptor auf 200 bis 400°.

Henry Morren, Brüssel:

HP 286109 (P 48). 1-Methyl-piperazin-4-carbonsäurechlorid. Einwirkung von Phosgen auf 1-Methyl-piperazin.

HP 287866 (P 49). N-Methyl-piperazin. Katalytische Hydrogenolyse der durch Einwirkung von Formaldehyd auf Piperazin erhaltenen Polymethylenpiperazine.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

HP 286496 (49). 1-Benzyl-bz-tetrahydro-isochinolon-(3); Zwischenprodukt für morphinähnliche Verbindungen. Man kondensiert Δ^1 -Cyclohexenyl-(2)-acetonitril mit Phenacetylchlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid zum 1-Phenacetyl-cyclohexenyl-(2)-acetonitril und lagert mit einer starken Säure um.

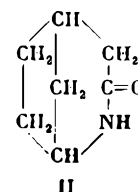
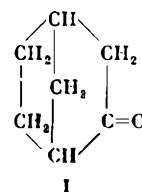
Huco Gesellschaft AG., Gümligen:

HP 286498 (50). 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol, Zwischenprodukt für die Herstellung von Lysergsäure und verwandten Verbindungen. Durch Umlagerung aus 5-Oxy-benz(cd)indolin.

HP 287867 (50). 5-Oxy-benz(cd)indolin. Hydrolyse von 5-Alkoxy-N-acyl-benz(cd)indolin.

Inventa AG. für Forschung und Patentverwertung, Luzern:

HP 287863 (49). Bicyclisches Lactam der Formel II. Umsetzung von Bicycloheptanon I mit Hydroxylamin und BECKMANNsche Umlagerung.



5. Verschiedenes

Kemisk Værk Koge A/S., Kopenhagen:

HP 284403 (P 47). Maleindialdehyd. Hydrolyse eines 2,5-Diacetyl-oxy-2,5-dihydro-furans.

S.A. des Etablissements Roure-Bertrand Fils & Justin Dupont, Grasse (Frankreich):

HP 284404 (P 47). Makrozyklische Lactone der Formel $\overline{\text{R}}-\text{COO}$, worin R eine Kette mit mindestens 11 C-Atomen bedeutet. Einwirkung eines den Austausch von Radikalen fördernden Katalysators (z. B. Natriummethylat) auf entsprechende Oxy Säuren mit veresterter Carboxyl- und Oxygruppe bzw. auf die anstelle der veresterten Oxygruppe einen Rest -O-Metall tragenden Verbindungen.

The Distillers Company Limited, Edinbourg:

HP 285772 (P 48). β -Naphthol. Oxydation von β -Isopropyl-naphthalin mit Sauerstoff und Zersetzung des gebildeten Hydroperoxyds.

United States Rubber Company, New York:

HP 286102 (P 47). 1,1,1-Trichlor-2,3-dicarbo-methoxy-undecen-(4). Erhitzen des Additionsproduktes aus Trichlorbrommethan und Dimethylfumarat zusammen mit Octen-(1) in Gegenwart einer Per-Verbindung als Katalysator und Abspaltung von Bromwasserstoff.

Richard Thomas Arnold, St. Paul (USA):

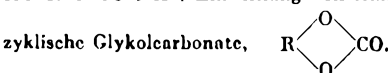
HP 286853 (P 49). 9-Allyl-fluoren-9-carbonsäure. Umlagerung von Fluoren-9-carbonsäure-allylester.

Société Organico, Paris:

HP 287218 (P 49). 10-Amino-decansäure. Einwirkung von Ammoniak in Lösung auf 10-Brom-decansäure.

S.A. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobin, Chauny et Cirey, Paris:

HP 287217 (50). Von Glykolen abgeleitete Urethane der Formel $\text{HO}-\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$. Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf



Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 287558 (50). Acetessigsäureamid. Einwirkung von Salzen aus schwachen Säuren und Ammoniak auf Diketen.

American Cyanamid Company, New York:

HP 288161 und 288162 (P 49). Guanidin-thiocyanat. Erhitzen von Ammoniak bzw. von Harnstoff zusammen mit Schwefelkohlenstoff in einem geschlossenen Gefäß auf mindestens 185°.

Riechstoffe

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

HP 284407 (49). Cis- und trans-3-Methyl-citral; Riechstoffe. Oxydation von 3-Methyl-linalol.

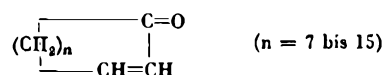
HP 286112 (50). Gemisch von stereoisomeren 2,5,5,9-Tetramethyl-hexahydrochromenen; Zwischenprodukt für die Synthese von Riechstoffen. Zyklisierung von Geranylaceton mit Hilfe von Bortrifluorid.

Firmenich & Co., successeurs de la S. A. M. Naef & Cie., Genf:

HP 284408 (50). Gemisch von stereoisomeren 6-Methyl- α -jononen und 6-Methyl- β -jononen. Zyklisierung von 5-Methyl-2-isopropyl-decatrien-(1,5,7)-on-(9).

HP 285126 (49). Riechstoffe mit ambrähnlichem Geruch. Abspaltung von Carbonsäure aus 2,5,5,9-Tetramethyl-2-acyloxy-decalyl-1-äthanal unter Bildung eines Gemisches von Stoffen mit einer vom C-Atom 2 ausgehenden Doppelbindung.

HP 286100 (47). Ungesättigte zyklische Ketone der Formel



Moschusgeruch. Abspaltung von Wasser bzw. Säure aus entsprechenden Cyclopoly-methylen-1,2-ketonen oder ihren Estern.

W. HEMMELER

Die Papierelektrophorese

Methoden und Ergebnisse

Von CH. WUNDERLY

Medizinische Universitätsklinik, Zürich

I. Einleitung

Da in den Körperflüssigkeiten stets Gemische von Proteinen vorliegen, mußte es für die biologischen Wissenschaften von größter Wichtigkeit werden, als TISELIUS¹ (1937) mit der Elektrophorese eine Methode angab, welche es gestattete, die einzelnen Komponenten quantitativ zu analysieren. Dabei stützt sich die Trennung der Proteinfractionen auf ihre verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld. In der Folge ist die Methode insbesondere für die Grundlagenforschung der inneren Medizin ein wertvolles Hilfsmittel geworden, da ihre Ergebnisse wesentlich genauer waren als die bisher üblichen Aussalzungsverfahren (vgl. WUHRMANN-WUNDERLY², ANTWEILER³). In der Ausführungsform, wie sie ihr TISELIUS, Philpott⁴ und SVENSSON⁵ gegeben haben, blieb die Elektrophorese stets eine rein wissenschaftliche Methode, deren Anwendung den großen Kliniken oder theoretischen Instituten vorbehalten war. Die Ergebnisse weckten jedoch ein ständig größeres Interesse an Eiweißproblemen, und es wurde der Wunsch nach einer einfacheren Technik ganz allgemein.

Die ersten Versuche in dieser Richtung behielten die Refraktionsmessungen auf Grund des TOEPLERSchen Schlierenprinzips, jedoch versuchten sie durch rationelle Führung des lichtoptischen Strahlenganges die Apparatur zu vereinfachen (MOORE und WHITE⁶, 1948; MÜLLER⁷, 1950); einen geringeren Serumverbrauch und kürzere Analysendauer brachte die Apparatur von ANTWEILER⁸ sowie die interferometrisch messende Anordnung von LABHART und STAUB⁹ mit LOTMAR¹⁰ (1949). Die entscheidenden Vorarbeiten für die Papierelektrophorese kamen indessen von anderer Seite. Während

die optischen Meßmethoden stets die Trennung des Proteingemisches in homogener Lösung durchführen, haben v. KLOBUSITZKY und KÖNIG¹¹ (1939) Farbstoffgemische getrennt auf Filterpapier, welches mit Pufferlösung befeuchtet und von einem Gleichstrom durchflossen war. Jedoch wurde damals nicht nur Papier, sondern auch Glaswolle (COOLIDGE¹²), feingesiebte Glasperlen (SVENSSON und BRATTSSEN¹³), Asbestfasern (BUTLER und STEPHEN¹⁴), Silikagel (CONSDEN, GORDON und MARTIN¹⁵) und Agar (PENISTON, AGAR und MCCARTHY¹⁶; GORDON et al.¹⁷; GORDON und REICHARD¹⁸) als Trägermedium in Vorschlag gebracht. Etwa gleichzeitig berichteten HAUGAARD und KRÖNER¹⁹ (1948), WIELAND²⁰ (1948) sowie BISERTE²¹ (1950) über die zweidimensionale Papierchromatographie von Aminosäure- und Peptidgemischen unter Zuhilfenahme von Gleichstrom. Hier war die entscheidende Kombination von Papierchromatographie und Elektrophorese geschaffen worden. Es ist das Verdienst von DURRUM²² (1950), TURBA und ENENKEL²³ (1950) sowie von CREMER und TISELIUS²⁴ (1950), das Verfahren alsbald auf Proteine angewandt zu haben. Damit war der Weg vorgezeichnet zu einer Entwicklung der Papierelektrophorese, die ebenso nutzbringend und vielfältig zu werden verspricht wie jene der Papierchromatographie. Da bereits Arbeiten vorliegen aus den verschiedensten Stoffgruppen, war eine Übersicht angezeigt, um die bedeutenden Möglichkeiten dieser neuen Mikromethode für die Naturwissenschaften aufzuzeigen.

¹ v. KLOBUSITZKY und P. KÖNIG, *Naunyn-Schmiedberg's Arch. exp. Pathol.-Pharmacol.* 192, 271 (1939).

¹² T. B. COOLIDGE, *J. Biol. Chem.* 127, 551 (1939).

¹³ H. SVENSSON und L. BRATTSSEN, *Ark. Kemi* 1, 401 (1949/50).

¹⁴ J. A. BUTLER und J. M. STEPHEN, *Nature* 160, 469 (1947).

¹⁵ R. CONSDEN, A. GORDON und A. MARTIN, *Biochem. J.* 40, 33 (1946), 46, 10 (1950).

¹⁶ Q. PENISTON, H. AGAR und J. MCCARTHY, *Anal. Chem.* 23, 994 (1951).

¹⁷ A. GORDON, B. KEIL, K. SEBESTA, O. KNESSL und F. SOHM, *Czech. Chem. Comm. Coll.* XV, 1 (1950).

¹⁸ A. GORDON und P. REICHARD, *Biochem. J.* 48, 569 (1951).

¹⁹ G. HAUGAARD und T. KRÖNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 2135 (1948).

²⁰ T. WIELAND, *Angew. Chemie A* 60, 313 (1948); F. FISCHER, *Naturwiss.* 35, 29 (1948).

²¹ E. BISERTE, *Biochim. Biophys. Acta* 4, 416 (1950).

²² E. L. DURRUM, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 2943 (1950).

²³ F. TURBA und H. ENENKEL, *Naturwiss.* 37, 93 (1950).

²⁴ D. CREMER und A. TISELIUS, *Biochem. Z.* 320, 273 (1950).

¹ A. TISELIUS, *Trans. Faraday Soc.* 33, 524 (1937).

² F. WUHRMANN, und CH. WUNDERLY, *Die Bluteiweißkörper des Menschen*, 2. Auflage, Basel 1952.

³ H. J. ANTWEILER, *Die quantitative Elektrophorese in der Medizin*, Berlin 1952.

⁴ Philpott J. St. *Nature* 141, 283 (1938).

⁵ H. SVENSSON, *Kolloid-Z.* 87, 181 (1939), 90, 141 (1940).

⁶ D. H. MOORE und J. U. WHITE, *Rev. Sci. Instr.* 19, 700 (1948).

⁷ R. H. MÜLLER, *Anal. Chem.* 22, 70 (1950).

⁸ H. J. ANTWEILER, *Ref. Angew. Chem.* 59, 33 (1947); *Kolloid-Z.* 115, 130 (1949), 117, 110 (1950).

⁹ H. LABHART und H. STAUB, *Helv. Chim. Acta* 30, 1954 (1947).

¹⁰ W. LOTMAR, *Helv. Chim. Acta* 32, 1847 (1949).

II. Methoden

a) In feuchter Kammer

Bereits DURRUM^{22, 26} (1950) und etwa gleichzeitig TURDA und ENENKEL²⁶ hatten erkannt, daß es notwendig ist, den mit Pufferlösung befeuchteten Filterpapierstreifen, in welchem das Protein während des Stromdurchganges wandert, in einem geschlossenen System frei aufzuspannen; damit wurde ein Antrocknen verhindert und ebenso durch Stauung verursachte Unregelmäßigkeiten an Stellen, wo das Papier aufliegt. Weiter war darauf Bedacht zu nehmen, daß das Filterpapier in feuchtem Zustande nur eine geringe Zerreißfestigkeit besitzt²⁷ und daß während der Elektrophorese erhebliche Elektrolytverschiebungen auftreten, welche pH-Änderungen zur Folge haben. Diesen verschiedenen Faktoren trägt die untenstehende mit Laboratoriumsmitteln aufgebaute Anordnung von MACHEBŒUF et al.²⁸ (1951) gut Rechnung.

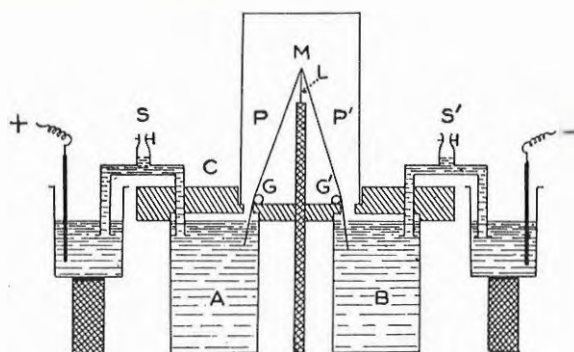


Abb. 1. Schema der Papierelektrophorese in feuchter Kammer nach MACHEBŒUF, REBEYROTTE und BRUNERIE²⁸ (1951). $P P'$ der Papierstreifen, wie er über der Glaskante L gefaltet ist und am Punkte M die Proteinlösung enthält. A und B Gefäße mit Pufferlösung. C Hakenaufsatz, der die beiden Heber S und S' eingelassen hat. Rechts Anode, links Kathode aus Kohle. Über dem Papier die Glocke aus Glas oder Celluloid

Um eine gute Differenzierung zu erlangen, ist die Qualität des Papiers, als Trägermedium, von besonderer Wichtigkeit. Eine dichte Textur ist einer losen vorzuziehen; durch das langsamere Vorfließen der Front bleibt der einzelne Proteinfleck enger umschrieben, schärfer konturiert und eignet sich deshalb, nach stattgehabter Färbung, besser zur quantitativen Auswertung. Das zumeist benutzte Papier ist Whatman Nr. 1 und 2, neuerdings auch die extra dicke Qualität 3MM; in Schweden wird das Munktell-Papier Nr. 20/150 (Grycksbo, Schweden) viel benutzt^{29, 30, 31}; seine ausgezeichnete Eignung

²² E. L. DURRUM, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4875 (1951); Science 113, 66 (1951); J. Coll. Sci. 6, 274 (1951).

²⁶ F. TURDA und H. J. ENENKEL, Naturwiss. 37, 93 (1950).

²⁷ Vgl. C. T. MILLS und F. E. SMITH, Biochem. J. 49, Proc. VI (1951).

²⁸ M. MACHEBŒUF, P. REBEYROTTE und M. BRUNERIE, Bull. Soc. Chim. Biol. 33, 1543 (1951).

²⁹ I. BRATTSTEN und I. NILSSON, Ark. Kem. Mineral. Geol. 3, 337 (1951).

³⁰ G. SCHNEIDER, Acta Chem. Scand. 5, 1020 (1951).

³¹ H. KUNKEL und A. TISELIUS, J. Gen. Physiol. 35, 40 (1951).

wird von BLOCK³² hervorgehoben und kann durch eigenen, jahrelangen Gebrauch bestätigt werden; in Deutschland wird von Schleicher & Schüll das Papier Nr. 2043a sowie jenes von Macherey, Nagel & Co., Nr. 819 verwendet. Neben einer dichten Textur ist eine der Hauptanforderungen, daß das Papier kein Protein adsorbiert. Das Aufbringen der gelösten Substanzen, die analysiert werden sollen, geschieht aus einer Mikropipette mit Hundertstelteilung; die Flüssigkeit wird als möglichst dünner Querstrich von 3–4 cm Länge aufgebracht, der vom Rand des Papierstreifens mindestens 5 mm entfernt bleiben muß, sonst sind Randverzerrungen unvermeidlich. Von Blutserum wird 0,015 bis 0,020 cm³ aufgetragen; MACHEBŒUF²⁸ empfiehlt die vorherige Verdünnung des Serums, 1:1 mit NaCl physiol.; die optimale Proteinmenge liegt bei 1–2 mg. Stets wird auf mittlerer Höhe des Papierstreifens quer aufgetragen, somit an der Stelle, welche in der Apparatur auf die Glaskante L zu liegen kommt. Um Strömungsanomalien zu vermeiden, ist es notwendig, daß diese Glaskante genau horizontal gelagert ist. Nach dem Auftragen und kurzem Antrocknen wird der Papierstreifen so durch die Pufferlösung gezogen, daß er gleichmäßig befeuchtet ist. Überflüssige Pufferlösung wird mit einem Glasstab vom Papierstreifen abgestrichen oder durch kurzes Auflegen auf trockenes Filterpapier abgetupft, denn ein Fließen der Pufferlösung könnte den aufgetragenen Strich verzerren. Nun wird der Papierstreifen so aufgelegt, daß er gleichmäßig in die Gefäße A und B hinabreicht. Diese Gefäße sind genau gleichhoch angefüllt mit Veronal/Natriumacetat-Puffer von der Ionenstärke $\mu = 0,1$ und pH 8,6; dazu werden 29,34 g Veronal-Natrium, 19,42 g Na-Acetat, 3 H₂O und 180 cm³ n/10 HCl auf 3 l gelöst. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, ist es zweckmäßig, den Puffer jedesmal zu erneuern. Soll die Elektrophorese bei pH 6,4 vorgenommen werden, so dient 0,033-

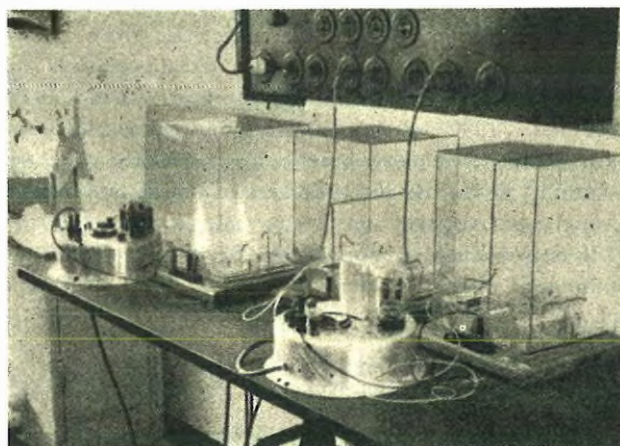


Abb. 2. Einige Apparate in der von uns entwickelten Ausführung für die Papierelektrophorese in feuchter Kammer. Vorn das Netzanschlußgerät mit der Gleichrichterröhre und dem Milliamperemeter (aus WUNDERLY, SCHNEIDER und HUGENTOBLE³³, 1951)

³² R. BLOCK, Paper Chromatography, New York 1952, S. 76.

³³ CH. WUNDERLY, G. SCHNEIDER und F. HUGENTOBLE, C. R. 3, Congrès International et Européen d'Hématologie, Rome 1951.

Tab. 1

Autor	Papier	Abmessungen des Papier- streifens cm	Potential- differenz Volt	Strom- stärke mA	Dauer Std.	Länge der größten Wegstrecke cm
DURRUM ²²	Whatman 2	1 × 32	220–320	0,5	3	ca. 3,5
MACHEBŒUF et al. ²⁸	Whatman 1 und 2	6 × 32	320–340	3	6	16–18
FLYNN und DE MAYO ³⁴	Whatman 1 und 3MM	6 × 36	120	1,5	20	16–18
WUNDERLY, SCHNEIDER und HUGENTOBLE ³³	Munktell 20/150	7 × 40	135 *	6–7	9	8–9
GRASSMANN und HANNIG ³⁵	Whatman 1	4 × 40	110	4	14	9–10

* Der am Papierstreifen wirksame Spannungsabfall beträgt 95 Volt

mol-SØRRESEN-Phosphat-Puffer und für pH 3,7 der 0,1-mol-Na-Acetat/Essigsäure-Puffer.

Nachdem der oder die Papierstreifen richtig aufliegen, wird die Glocke aus Plexiglas aufgesetzt, die beiden Heber *S* und *S'*, welche mit Filterpapierschnitzel vollgestopft sind, durch Anlegen von etwas Unterdruck mit Pufferlösung vollgesaugt und die Elektroden eingehängt. Diese sind zumeist aus Kohle oder Platin.

Wird nun Gleichstrom eingeschaltet so entscheidet der Spannungsabfall pro Zentimeter Wegstrecke auf dem Papier über die von der aufgetragenen Substanz pro Zeiteinheit zurückgelegte Distanz. Dabei ist die Stromdichte nach oben begrenzt durch die ungünstigen Folgen einer im Papierstreifen entwickelten Wärme. Tab. 1 gibt eine Übersicht dieser Abhängigkeit bei den verschiedenen Ausführungen in feuchter Kammer, wenn Serumprotein analysiert wird.

Da Unregelmäßigkeiten auf Grund von Verdunstung durch die Temperatur eines beheizten Raumes gefördert werden, ist die Ausführung der Papierelektrophorese im kühlen Raume vorzuziehen. Nach Beendigung der Papierelektrophorese werden die Papierstreifen vorsichtig herausgehoben und, im Wärmeschrank hängend, während 10 Minuten bei 100° getrocknet. Die anschließende Färbung wird unter *d* besprochen.

Schließlich sei noch jene Apparatur erwähnt, welche seit Jahresfrist kommerziell* hergestellt wird und bereits in zahlreichen Kliniken und Instituten Eingang gefunden hat. Die methodischen Vorarbeiten leisteten GRASSMANN und HANNIG^{35, 36, 37, 38}, während KNEDEL über die klinische Anwendbarkeit berichtete.

Wie Abb. 3 der Elektrophoresekammer zeigt, wird der feuchte Filterpapierstreifen *F* so über die flachen Teile der Brücke *R* gelegt, daß er durch Adhäsion in

seiner Lage gehalten wird. In den beiden äußeren Kammernteilen befinden sich die Platinelektroden *E*₁ und *E*₂; sie tauchen in ein Labyrinthsystem, das eine Sicherung bietet gegen Elektrolytverschiebungen. Während des

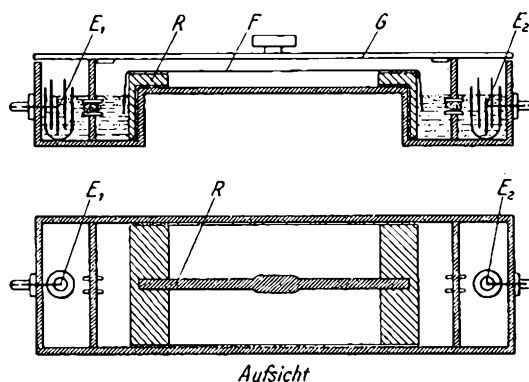


Abb. 3. Elektrophoresekammer nach GRASSMANN und HANNIG³⁵. G Glasdeckel; *E*₁ und *E*₂ Elektroden; *F* Filterpapierstreifen; *R* Kunststoffrahmen

Versuches wird ein Glasdeckel *G* so aufgelegt, daß über dem Raum, wo der Filterpapierstreifen liegt, eine feuchte Kammer entsteht, während in den äußeren Kammernteilen gebildete gasförmige Elektrolysenprodukte nach außen entweichen können. Die Verbindung der beiden Kammerpaare geschieht durch eingelassene Glasröhrchen, die mit Glaswolle gefüllt sind. Wird Whatman-1-Papier verwendet (zwei Streifen pro Arbeitsgang) und eine Klemmspannung von 110 V angelegt, dann wird am Papierstreifen eine Potentialdifferenz von 80 V wirksam. Die optimale Serummenge beträgt hier 0,005 bis 0,010 cm³, insofern der Proteingehalt des Serums im Bereich von 6,5 bis 8,0 g % liegt.

b) Mit Kühlung

Da CREMER und TISELIUS²⁴ (1950) von Anbeginn höhere Spannungen anlegten, mußten sie dafür sorgen, daß die beim Stromdurchgang erzeugte Wärme gut abgeleitet wird. Lokale Erhitzung konnte Abdunsten der

* Firma Bender & Hobein, München 15.

³⁴ F. FLYNN und P. DE MAYO, *Lancet* 1951, 235.

³⁵ W. GRASSMANN und K. HANNIG, *Z. Physiol. Chem.* 290, 1 (1952).

³⁶ W. GRASSMANN und K. HANNIG, *Naturwiss.* 37, 496 (1950).

³⁷ W. GRASSMANN, *Naturwiss.* 38, 200 (1951).

³⁸ W. GRASSMANN, K. HANNIG und M. KNEDEL, *Dtsch. med. Wschr.* 76, 333 (1951).

Pufferlösung und gar Denaturierung der Proteine zur Folge haben. Die genannten Forscher versenken deshalb den feuchten, zwischen Glasplatten eingelegten Papierstreifen in ein Chlorbenzollbad (s. Abb. 4) und erreichen auf diese Weise eine Kühlung.

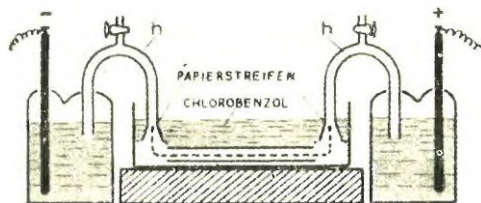


Abb. 4. Schematische Darstellung der Apparatur zur Papierelektrophorese mit Kühlung (aus WUHMANN-WUNDERLY⁴⁰). *h* die beiden Heber, links und rechts davon die Kohleelektroden, in der Mitte das Chlorbenzollbad

In der Folge wurde die Überführung des Stromes von den Elektrodenflüssigkeit auf die Filterpapierstreifen durch SCHNEIDER³⁰ (1951) verbessert; er legt dazu die Papierstreifen von 40 × 4 cm Munktell Nr. 20/150 nach Aufbringen von 0,025 cm³ Serum und Befeuchten mit 0,05 mol Veronallösung (102 g Na-diäthylbarbituricum auf 10 l destilliertes Wasser) einzeln zwischen Glasplatten von 25 × 4,5 cm. Dabei sollen die markierten Startpunkte, welche sich 10 cm vom kathodischen Ende befinden, genau übereinanderzuliegen kommen. Die Glasplatten werden durch Stahlklammern so gegeneinander gepreßt, daß die zwischen Platten und Papierstreifen befindliche Luft verschwindet und das Glasplattenpaket verschiebungssicher fixiert ist (vgl. MITCH³⁹). Die Papierstreifen ragen beidseitig etwa 2–3 cm aus dem Paket heraus; diese Papierenden werden nach dem Einlegen in das Chlorbenzollbad so aufgestülpt, daß sie Platz finden in den trichterartig erweiterten Enden der Heber *L* (s. Schema auf Abb. 4 sowie Abb. 5). Nachdem man die beiden Elektrodengefäße entsprechend mit Veronallösung aufgefüllt hat, saugt man aus dem Hebersystem durch den angebrachten Hahn die Luft langsam ab; nun steigen in den Heberarmen (von 15 mm Ø) beidseitig die Flüssigkeiten hoch und vereinigen sich am höchsten Punkte des Hebers. Um einen stabilen Kontakt zu erreichen, wird in das Elektrodengefäß soviel Veronallösung nachgefüllt, bis die Papierenden in ihrer ganzen Breite von der Elektrodenflüssigkeit umspült sind. SCHNEIDER³⁰ findet bei drei eingelegten Papierstreifen den Gesamtwiderstand zwischen den Elektroden 73 000 Ω; die an den Streifen wirksame Potentialdifferenz beträgt 190 V bei einer Stromstärke von 2,6 mA. Nach einer Versuchsdauer von 14 Stunden beträgt die Wanderungsstrecke des Serumalbumin 14 cm. Die Färbung der Streifen und ihre kolorimetrische Auswertung sind gleich wie bei der Methode in feuchter Kammer (s. unter d).

³⁹ H. MITCH, Mh. Chem. 82, 489, 944 (1951), 83, 210 (1952).

In der Folge gelang es SCHNEIDER und WUNDERLY⁴⁰ (1952) die Versuchsdauer auf 3–4 Stunden herabzusetzen und gleichzeitig neun Serumproben aufzutrennen. Es war beabsichtigt, der Papierelektrophorese eine Form zu geben, damit sie als Schnellmethode routinemäßig im klinisch-chemischen Laboratorium angewendet werden kann. Dazu werden auf drei 29 × 9 cm große Munktell-Papierstreifen je drei Serumproben von 0,02 bis 0,03 cm³ aufgebracht, die Streifen werden mit Veronallösungspuffer von der Ionenstärke $\mu = 0,6$ und pH 8,9 befeuchtet und zwischen 10 × 15 cm große Glasplatten eingelegt. Vier Metallklammern halten das Paket dicht gepreßt zusammen (s. Abb. 5). In üblicher Weise wird der Flüssigkeitskontakt hergestellt und an den Kohleelektroden eine Gleichspannung von 300 V angelegt. Bei einer Stromstärke von 20 mA hat sich das Serumprotein nach 3 ½ Stunden Versuchsdauer auf einer Wegstrecke von 10 cm in seine Hauptfraktionen aufgetrennt.



Abb. 5. Apparatur für Papierelektrophorese mit Kühlung nach SCHNEIDER und WUNDERLY⁴⁰. Vorn Netzanschlußgerät, dahinter das Chlorbenzollbad mit den beiden Elektrodengefäßen

Wie die Erfahrung zeigt, ist die Fertigstellung des Plattenpaketes, zu welcher einige Übung erforderlich ist, ziemlich zeitraubend; ebenso will die Auftrennung in die Globulinunterfraktionen α_1 und α_2 nicht sauber gelingen. Diese Nachteile überwiegen den Vorzug der kurzen Elektrophoresedauer, so daß die Methode mit Kühlung ziemlich allgemein aufgegeben wurde. Selbst in Schweden berichten neuerdings KOIW, WALLENIS und GRÖNWALL⁴¹ (1952) über eine Apparatur mit feuchter Kammer, wo die Papierstreifen waagrecht zwischen Glasplatten eingeklemmt sind, ohne diese zu berühren.

c) Für präparative Zwecke

Von den Arbeiten, welche zum Ziele hatten, die klassische Elektrophorese für präparative Proteintrennung

⁴⁰ G. SCHNEIDER und CH. WUNDERLY, Schweiz. med. Wschr. 82, 445 (1952).

⁴¹ E. KOIW, G. WALLENIS und A. GRÖNWALL, Scand. J. Clin. Lab. Inv. 4, 47 (1952).

gen heranzuziehen, sind jene von MACHEBŒUF⁴² (1941) und SVENSSON⁴³ (1942, 1946) am bekanntesten geworden. Mit dem Aufkommen der Papiermethoden haben GRASSMANN und HANNIC⁴⁴ (1950) ein Verfahren beschrieben, wo das Proteinsol kontinuierlich in eine langsam fließende Pufferlösung einströmt; die Pufferlösung bewegt sich, der Schwerkraft gehorchend, längs einem senkrecht gestellten, extra dicken Filterpapier von oben nach unten; das quadratisch geschnittene Filterpapier (Macherey, Nagel & Co. Nr. 819; Schleicher & Schüll Nr. 589 g oder

von Puffer und gelöster Substanz, so wie es nach Durchfließen der Papierlänge von oben nach unten hingelangt; während dieser Fließbewegung werden die elektrisch geladenen Teilchen je nach ihrem Ladungssinn gegen Anode oder Kathode abgelenkt und trennen sich dementsprechend von elektrisch neutralen Teilchen, die einfach der Strömungsrichtung der Pufferlösung folgen. Die einzelnen Bahnen der getrennten Komponenten lassen sich mit den Färbemethoden der Chromatographie leicht sichtbar machen.

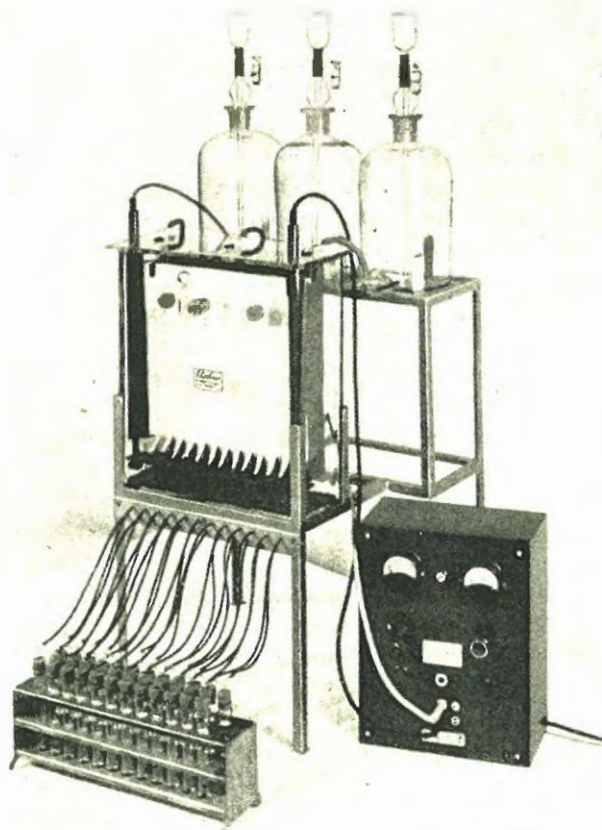


Abb. 6. «Elphor V»-Apparatur nach W. GRASSMANN und K. HANNIC

602 h) ist längs beider Seiten zwischen Platinelektroden eingespannt. An die letzteren wird eine Gleichspannung von 110 V angelegt, wobei eine Stromstärke von 20–30 mA registriert wird. Papier und Elektroden sind in einem Glasgefäß aufgehängt, dessen Abmessungen $200 \times 26 \times 7$ cm betragen und welches gleichzeitig als feuchte Kammer dient. Auf Abb. 6 ist die Apparatur abgebildet, wie sie auf Grund dieser Vorarbeiten geschaffen wurde und unter der Bezeichnung «Elphor V» zum Verkauf gelangt*.

Es ist gut sichtbar, wie am unteren Rande das aufgespannte Filterpapier in etwa zwei Dutzend Spitzen ausmündet. Diesen entlang tropft das Flüssigkeitsgemisch

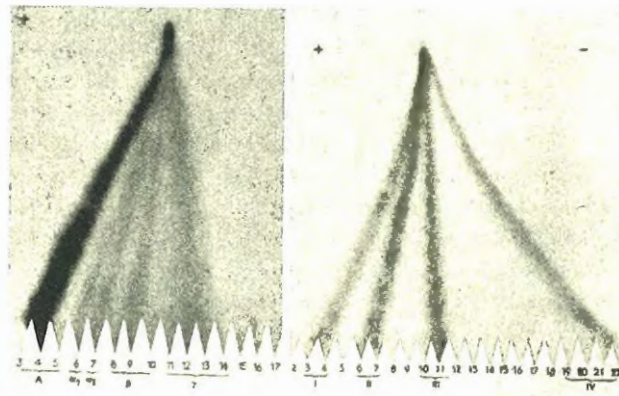


Abb. 7. Links: Strömungsbild während der Auftrennung von Serum im «Elphor V»-Apparat (Anidoschwarz-Färbung). Rechts: Trennung von Aminosäuren (Ninhydrin-Färbung)

Durch geeignete Variation des Puffer-pH, ferner der Konzentration von Puffer und Substanzgemisch läßt sich diejenige Trennung herbeiführen, wie sie für die betreffende Stoffmischung optimal ist. Da die Trennung kontinuierlich erfolgt, sollte die Ausbeute genügen, um die Komponenten auch chemisch analysieren zu können. Für eigentliche mikroanalytische Methoden, wie Papierchromatographie, Ultraviolettabsorption, serologische Methoden, genügt schon die Ausbeute, wie sie in unserer Apparatur (s. Abb. 2) erzielt werden kann, wenn man 58×7 cm große Papierstreifen von extra dickem Munktell Nr. 20/350 verwendet und je $0,4 \text{ cm}^3$ Serum aufbringt. Der fertig beschickte Apparat wird alsbald in eine Tiefkühltruhe gestellt, welche auf $+2^\circ\text{C}$ eingestellt ist; diese leitet sogleich die JOULEsche Wärme ab und bedingt eine feuchte Atmosphäre (die Plexiglasglocke ist hier überflüssig). Wenn an den Papierstreifen eine Potentialdifferenz von 285 V wirksam ist, bei einer Stromstärke von 13–15 mA, so ist die Auftrennung nach 24 Stunden vollkommen. Eine einfache Vorrichtung gestattet das Absaugen der Pufferlösung und ihre Erneuerung aus Abfüllbüretten (vgl. die Abbildung in WUNDERLY⁴⁵). Nach vollendeter Papierelektrophorese wird ein kleiner Längsstreifen von einem der Papiere abgeschnitten und gefärbt, dadurch gibt sich die genaue Position der Unterfraktion zu erkennen; nun werden entsprechend die noch feuchten, ungefärbten Papierhanden quer geschnitten, das Protein mit NaCl physiol.

* Dr. Bender & Dr. Hobein, Zürich 6.

⁴² M. MACHEBŒUF, C. R. Soc. Biol. 135, 1241 (1941).

⁴³ H. SVENSSON, Ark. Kem. Mineral. Geol. 15 B, 19, 17 A, 5, 22 A, 10.

⁴⁴ W. GRASSMANN und K. HANNIC, Naturwiss. 37, 397 (1950).

⁴⁵ CH. WUNDERLY, Ann. Biochim. Méd. XIV, 173–87 (1952).

eluiert und gegen Wasser dialysiert. Wir erhalten auf diese Weise bei der Papierelektrophorese eines normalen Serums aus den zwei Streifen eines Arbeitsganges: 27 mg Albumin, 1,8 mg α_1 -Globulin, 3,2 mg α_2 -Globulin, 5 mg β -Globulin und 7,4 mg γ -Globulin. Für ein zweidimensionales Papierchromatogramm genügt das Hydrolysat von 160 γ Protein; wir haben auf diesem Wege die Aminosäurebausteine von Serumalbumin dargestellt (HUGENTOBLE, WUNDERLY und SCHNEIDER⁴⁶, 1951). HARTMANN und MÜLLER⁴⁷ (1952) verwenden zur präparativen Papierelektrophorese 50 × 15 cm große Streifen eines 2 mm dicken Spezialpapiers von Schleicher & Schüll Nr. 2071; es können darauf 2–3 cm³ Serum innert 24 Stunden auf 12 cm aufgetrennt werden, bei 110 V und 1–5 mA; die Lage der isolierten Fraktionen wird an den Rändern mit Ninhydrin sichtbar gemacht. KUNKEL und SLATER⁴⁸ richten sich ein Filterstreifenpaket aus drei bis neun Streifen 35 × 10 cm vom extra dicken Whatman-Papier Nr. 3 MM; es gelangen 3–5 cm³ Serum zur Auftrennung; die Filterpapiere bilden einen feuchten Block zwischen zwei Glasplatten mit Metallklammern; um Verdunstung zu vermeiden, werden die Seiten mit Silikonfett verstrichen. Die Ausbeute dürfte noch gesteigert werden durch die Entwicklung von Spezialpapieren, wobei an die dicken Whatman-Papiere Nr. 3 und Nr. 100 erinnert sei, da hier die Fließgeschwindigkeit von oben nach unten wie von links nach rechts dieselbe ist (keine bevorzugte Richtung durch Walzenzug).

Die präparative kontinuierliche Papierelektrophorese steht noch ganz in ihren Anfängen, jedoch erscheinen die Möglichkeiten ausgezeichnet, da eine vollständige Trennung der Komponenten erreicht wird, während bei der klassischen Elektrophorese die Proteingradienten stets überlappen; ebenso ist die Variationsbreite der aufgetragenen Substanzmenge wesentlich größer.

d) Färbung und Auswertung

Die Färbung der kurz bei 100° getrockneten Papierstreifen geschieht unabhängig von der vorausgegangenen Elektrophoresetechnik. Da bisher das Hauptanwendungsgebiet der Papierelektrophorese in der Trennung von Proteingemischen bestand, wird hier auf deren Färbung eingegangen, während diejenige der übrigen Stoffgruppen unter den betreffenden Ergebnissen erfolgt.

1. *Azokarmin B*. Die trockenen Papierstreifen werden nach der Vorschrift von TURBA und ENENKEL²³ (1950) für 10 Minuten in eine Mischung von 50% (Volumprozent) Methanol, 10% Essigsäure von 85% und 40% einer gesättigten, wässrigen Lösung von Azokarmin B gelegt. Nachfolgend werden die Streifen erst für 5 Minuten mit Methanol, sodann für weitere 5 Minuten mit

10% Essigsäure gewaschen. Es gelingt in dieser kurzen Zeit, das nichtproteinhaltige Papier reinweiß zu erhalten; ebenso hat sich ergeben, daß Azokarmin B die einzelnen Proteinfractionen gegenüber anderen Farbstoffen am gleichmäßigsten anfärbt, weshalb wir diese Färbung besonders empfehlen (vgl. KÖRVER⁴⁹).

2. *Bromphenolblau*. Nach DURRUM²² werden die Papierstreifen für 5 Minuten in eine gesättigte Lösung von HgCl₂ in Methanol gelegt, das 0,1% Bromphenolblau enthält. Anschließend werden die Papiere für 10 Minuten im fließenden Wasser gewaschen und getrocknet. CREMER und TISELIUS²⁴ tauchen die Papiere zum Auswaschen des überschüssigen Farbstoffes erst in Methanol, das 1% HgCl₂, dann in Äthanol, das 1% HgCl₂ enthält; schließlich wird mit Methanol solange nachgewaschen, bis das Papier weiß erscheint; ein kurzes Durchziehen in Äther erleichtert das Trocknen. KUNKEL und TISELIUS³¹ waschen mit viermal erneuerter Lösung von 0,5% Essigsäure während je 20 Minuten, wobei die Säure die Bromphenolblau/Protein-Bindung wesentlich erhöht; wird anschließend die Elution des Farbstoffes mit 0,01 n-NaOH ausgeführt, so schlägt die gelbe Farbe in Blau um.

3. *Amidoschwarz* (Bezeichnung in England: Naphthalene-Black 12 B 200). Nach GRASSMANN und HANNIC^{36,38} gelangen die Streifen für 10 Minuten in ein ständig leicht bewegtes Färbbad von gesättigter Lösung von Amidoschwarz 10B in Methanol/Eisessig wie 9:1. Das Auswaschen erfolgt in Bädern aus Methanol/Eisessig wie 9:1, die mehrfach innerhalb von etwa 4 Stunden zu wechseln sind. Nach unserer Erfahrung gelingt die Entfärbung von Amidoschwarz nur teilweise, weil die Affinität dieses Farbstoffes zur Cellulosefaser besonders groß ist.

Für die Auswertung der gefärbten und getrockneten Papierstreifen mit den Mitteln des Laboratoriums schneidet man den Streifen quer in 5 mm breite Streifchen; dabei achtet man darauf, daß das erste und das letzte Papierstreifchen keine Proteinfärbung enthält, und gewinnt auf diese Weise zwei Leerwerte. Jedes Streifchen kommt in ein Reagenzglas und wird mit 3 cm³ einer 5%-Sodalösung in 50% Methanol für 2 Stunden überschichtet. Nach beendeter Elution wird im BECKMAN-Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 5950 Å kolorimetriert. Die Extinktionswerte werden in üblicher Form als Kurve aufgetragen; bei Färbung mit Bromphenolblau wird die Extinktion der globulinhaltigen Streifchen – es sind dies im allgemeinen die kathodischen zwei Drittel des gesamten angefärbten Bezirkes – mit dem Korrekturfaktor 1,6 multipliziert; auf diese Weise wird der stärkeren Anfärbung des Albumins Rechnung getragen. Dieselbe wurde von KUNKEL und TISELIUS³¹ für Bromphenolblau gemessen (s. Abb. 8a), von GRASSMANN und HANNIC für Amidoschwarz und von SOMMERFELT⁵⁰ für beide Farbstoffe.

⁴⁶ F. HUGENTOBLE, CH. WUNDERLY und G. SCHNEIDER, *Klin. Wschr.* 29, 705 (1951).

⁴⁷ F. HARTMANN und H. J. MÜLLER, *Naturwiss.* 39, 282 (1952).

⁴⁸ H. KUNKEL und R. J. SLATER, *J. Clin. Invest.* 31, 677 (1952).

⁴⁹ G. KÖRVER, *Klin. Wschr.* 20, 693, (1950).

⁵⁰ S. SOMMERFELT, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.* 5, 106 (1953).

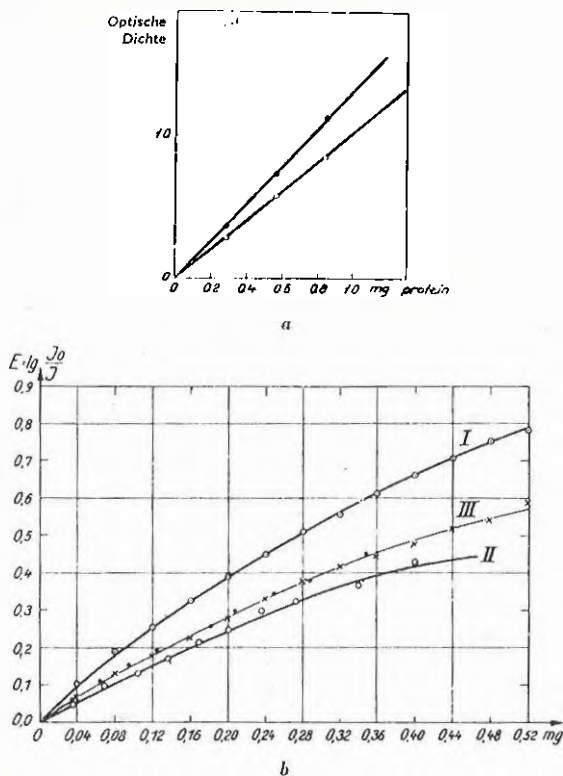


Abb. 8. a) Farbintensität von Albumin* und von γ -Globulin^o mit Bromphenolblau nach KUNKEL und TISELIUS³¹. – b) Farbintensität von Albumin I, β -Globulin II und α -Globulin sowie γ -Globulin III bei Variation der Konzentration der Proteinlösungen von 0,1 bis 1,3 g %, nach GRASSMANN und HANNIG²⁵. Färbung mit Amidoschwarz

Wenn hier gezeigt wurde, daß das β -Globulin am schwächsten angefärbt wird, so dürfte dies mit der Lipoidkomponente zusammenhängen, welche einen wesentlichen Teil des β -Globulins ausmacht. Diese Verschiedenheiten der Anfärbung treten noch stärker in Erscheinung, wenn krankheitshalber in ihrer Zusammensetzung stark veränderte Sera ausgemessen werden. KÖIW, WALLENIUS und GRÖNWALL⁴¹ haben zwanzig solche Sera mit Bromphenolblau gefärbt und die jeweiligen Korrekturfaktoren bestimmt; sie finden für die Gesamtglobuline eine Schwankung von 1,1 bis 2,9 (im normalen Serum verhält sich der Färbindex von Albumin zu Globulin wie 1 : 1,6) für α_1 -Globulin 0,9 bis 5,5, für α_2 -Globulin 1,3 bis 4,5, für β -Globulin 1,3 bis 8,1 und für γ -Globulin 1,1 bis 2,0, somit zeigen die lipoidtragenden α - und β -Globuline die größte Variationsbreite. Dies geht auch aus den Faktoren hervor, wie sie ESSER et al.⁵¹ ermittelt haben; sie finden, wenn der Färbindex von Serumalbumin als 1 gesetzt wird, für α_1 den Faktor 2,36, für α_2 2,09, für β 2,20 und für γ -Globulin 1,62. Durch diese unterschiedliche Anfärbbarkeit wird die Auswertung mit einem Unsicherheitsfaktor belastet, und es ist zu wünschen, daß Farbstoffe oder Farbstoffgemische gefunden werden, welche eine gleichmäßigere Anfärbbarkeit der Proteinfractionen erzielen lassen.

⁵¹ H. ESSER, H. HEINZLER, F. KAZMIER und W. SCHOLTAN, *Ärztli. Forsch.* 6, 1/156 (1952).

Die aus den Extinktionswerten entstandene Kurve kann, nach der auf den photographischen Diagrammen der TISELIUS-Elektrophorese erprobten Methode, planimetrisch ausgewertet werden. Dazu hat sich uns das Kompensationsplanimeter* mit Fahrlupe besonders gut bewährt. Will man auf eine Kurve verzichten, so kann man, gute Auftrennung der einzelnen Fraktionen vorausgesetzt, ganze Fraktionen ausschneiden und ihr Eluat kolorimetrisch messen.

Sodann ist, auf den Arbeiten von GRASSMANN, HANNIG und KNEDEL^{35, 36} basierend, ein Auswertgerät** geschaffen worden, welches die Färbung unmittelbar am Streifen mißt. Dazu werden die trockenen Papierstreifen erst für einige Stunden in eine Transparenzlösung (1 T Bromnaphthalin und 1 T Paraffinöl; Brechungsindex $D = 1,51$) eingelegt. Das durchsichtig gewordene Papier wird blasenfrei zwischen zwei Glasplatten gelegt; diese werden in einen Schlitten eingeschoben, der mit Millimeter-vorschub über einen Spalt von 1 mm hinweg bewegt wird (Variation der Spaltbreite 1–2–3 und 5 mm)***.

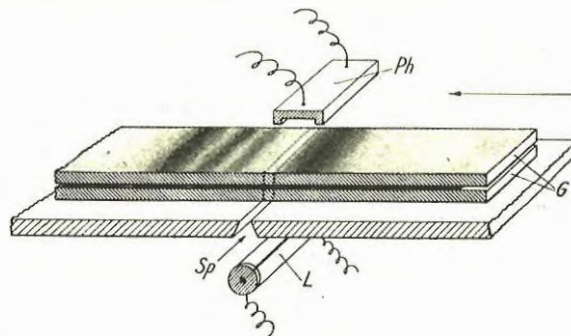


Abb. 9. Anordnung zum Photometrieren nach GRASSMANN und HANNIG³⁵. G Glasplatten; Sp Spult; Ph Photozelle; L Fadenlampe

Diese Spaltblende (Sp) wird durch die Fadenlampe L ausgeleuchtet^{62–55}. Nur das durch den Papierstreifen tretende Licht gelangt in die Photozelle Ph (vgl. Abb. 8). Die abgelesenen Extinktionen werden als Funktion der Wegstrecke auf Millimeterpapier aufgetragen; die Kurve wird in üblicher Weise mit dem Planimeter ausgewertet. Die Genauigkeit dieser Direktphotometrierung sollte so verbessert werden, daß auch mittelstarke Papiere verwendet werden können. Dies muß gefordert werden, weil die direkte Ausmessung des transparenten Papierstreifens besonders hohe Anforderungen an die elektrophoretische Trennung stellt; denn die Farbfronten müssen über die ganze Spaltlänge möglichst gradlinig verlaufen, wenn eine zuverlässige Messung erfolgen soll; eine solche Fronthildung ist aber mit mittelstarkem Papier von dichter Textur besser gewährleistet. Auch

* Hersteller: Firma A. J. Amsler & Co., Schaffhausen.

** Hersteller: Firma Bender & Hübner, München 15; ferner Firma Evans Electroselenium, Ltd., Harlow, Essex, England.

*** Hersteller: Firma Kelab A. B., Stockholm (Schweden).

⁶² Vgl. E. KÖIW, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.* 5, 99 (1953); sowie H. WEICKEN, *Klin. Wschr.* 31, 161 (1953).

⁵³ L. FOSDICK und R. BLACKWELL, *Science* 109, 314 (1949).

⁵⁴ D. CLEGG, *Anal. Chem.* 22, 48 (1950).

⁵⁵ F. EISENREICH und M. EDRS, *Klin. Wschr.* 29, 60 (1951).

in Amerika sind Meßgeräte entwickelt worden zur quantitativen, direkten Auswertung von Chromatogrammen; sie werden unter der Bezeichnung «Reflection Densitometer» in den Handel gebracht*.

Eine weitere Möglichkeit zur quantitativen Auswertung bildet die Retentionsanalyse nach WIELAND und WIRTH⁵⁸. Dazu wird das Protein nach der Papierelektrophorese mit Azokarmin B in Methanol und Eisessig gefärbt²³. Durch den sauren Wollfarbstoff werden die sauren Gruppen des Proteins nicht abgesättigt, so daß sie trotz der Färbung mit Kupfer reagieren können, das als Kupferacetat in einer essigsäuren Tetrahydrofuranlösung enthalten ist. Zufolge dieser Reaktion steigt die kupferhaltige Lösung an proteinfreien Flächen rascher hoch als an solchen Stellen des Papiers, wo Protein enthalten ist. Der getrocknete Papierstreifen zeigt nach geeigneter Färbung die kupferhaltigen Stellen graugrün an, wodurch ein Negativ entsteht zum Frontverlauf des Proteins (vgl. CRAMER⁵⁷).

c) Reproduzierbarkeit und Fehlerbreite

Es ist gegeben, die Genauigkeit der Bestimmungen mit Papierelektrophorese in Vergleich zu setzen mit den Erfahrungen, wie sie mit der optisch registrierenden TISELIUS-Apparatur gewonnen wurden. Bei dieser letzteren fand WIEDEMANN⁵⁸ den rein methodischen Fehler bei der von ihm entwickelten Apparatur bei $\pm 0,2\%$, so daß er gegenüber anderen Unstimmigkeiten vernachlässigt werden kann. Der eigentliche systematische Fehler, wie er durch die komplizierten Versuchsbedingungen bedingt ist, liegt wesentlich höher. Auf Grund von zwölf Doppelbestimmungen fand SCHOLTAN⁵⁹ den mittleren Fehler einer Einzelmessung bei $\pm 3\%$. Sodann ist die Messung durch den unterschiedlichen und veränderlichen spezifischen Brechwert der einzelnen Proteinfractionen belastet. ARMSTRONG et al.⁶⁰ sowie PERLMANN und LONGSWORTH⁶¹ haben solche Brechwerte für die Fraktionen des normalen Serums bestimmt und finden Abweichungen, die innerhalb von 5% bleiben. Ferner sind die planimetrisch bestimmten Flächenwerte der *rising* und der *descending boundaries* im Mittel etwa 2% voneinander abweichend (SCHOLTAN⁵⁹), so daß eine Konzentrationsbestimmung mit dieser Unstimmigkeit behaftet ist. Die Reproduzierbarkeit der

Ergebnisse mit Papierelektrophorese wurde nach der Methode von GRASSMANN und HANNIG³⁶ wie folgt nachgeprüft (normales Blutserum).

Tab. 2

Autoren	Zahl der Bestimmungen	Mittlere Abweichung				
		Albumin	α_1	α_2	β	γ
GRASSMANN und HANNIG ³⁶	78	1,2	0,6	0,7	0,7	1,2
SOMMERFELT ⁵⁰ . .	13	1,6	0,4	0,6	0,5	1,5

Es folgt daraus, daß bei Fraktionen mit geringer Konzentration, wie etwa dem α -Globulin, die Abweichung in Prozenten zum Gehalt doch bis 10% erreicht.

Entsprechend ihrer einfachen Versuchstechnik bietet die Papierelektrophorese für routinemäßige Ausführungen weniger Fehlermöglichkeiten, dagegen erfordert sie als Mikromethode ein genaues Einhalten der Vorschriften. Wie es bei dem verschiedenen Meßvorgang nicht anders zu erwarten ist, haben TISELIUS-Elektrophorese und Papierelektrophorese auch verschiedene Fehlerquellen; es ist deshalb nur bedingt möglich, ihre Ergebnisse miteinander zu vergleichen oder gar die Werte der einen oder anderen Methode als absolut anzusehen. Wenn dies gelegentlich übersehen wird, so dürfte es damit zusammenhängen, daß oft frühe Ergebnisse kritiklos aufgenommen werden, bevor nur die theoretischen Grundlagen der Methode richtig abgeklärt sind. ESSER und Mitarbeiter⁵¹ haben vierundzwanzig Sera mit beiden Elektrophoresemethoden parallel durchgemessen und finden die folgenden mittleren Abweichungen der Relativprozente: Albumin $\pm 2,6$; $\alpha_1 \pm 9,4$; $\alpha_2 \pm 8,0$; $\beta \pm 10,0$; $\gamma \pm 4,1$. In einer Arbeit, welche die verschiedensten Dysproteinämien berücksichtigt, haben OTT, HUBER und KÖRVER⁶² die Ergebnisse paralleler Messungen (jedoch mit verschiedenen Puffersystemen bei der Makro- und der Mikroelektrophorese) nach TISELIUS¹, TURDA²³, ANTWEILER⁸, MAJLOOR⁶³ und HOWE⁶⁴ verglichen; Tab. 3 zeigt die mittlere Differenz in Prozenten des Serumweißes vom TISELIUS-Wert für vierundzwanzig Seren mit krankheitshalber veränderter Zusammensetzung.

Tab. 3

Methode	Mittlere Differenz vom TISELIUS-Wert				
	Albumin	α_1	α_2	β	γ
ANTWEILER	-0,53	-3,0	-2,5	+0,4	+5,5
TURDA . .	+7,0	-1,1	-2,2	-5,2	+1,2

* Hersteller: W. M. Welch Mfg. Co., Chicago, Ill.; Research Equipment Corporation, Oakland, California; Photovolt Corporation, 95, Madison Avenue, New York 16.

⁵⁸ TH. WIELAND und E. FISCHER, Naturwiss. 35, 29 (1948); TH. WIELAND, E. FISCHER und L. WIRTH, Z. angew. Chem. 62, 31, 473 (1950), 63, 171 (1951).

⁵⁷ F. CRAMER, *Papierchromatographie*, 2. Auflage, Weinheim 1953, S. 48.

⁵⁸ E. WIEDEMANN, Helv. Chim. Acta 30, 168, 639, 648, 892 (1947), 31, 40, 2037 (1948).

⁵⁹ W. SCHOLTAN, Ärztl. Forsch. 6, 4, 145 (1952).

⁶⁰ S. ARMSTRONG, M. BUDKA und K. MORRISON, J. Amer. Chem. Soc. 69, 416, (1947).

⁶¹ G. PERLMANN und L. LONGSWORTH, J. Amer. Chem. Soc. 70, 272 (1948).

⁶² H. OTT, H. HUBER und G. KÖRVER, Klin. Wschr. 30, 34 (1952).

⁶³ C. L. MAJLOOR, J. Biol. Chem. 169, 583 (1947).

⁶⁴ P. HOWE, J. Biol. Chem. 49, 93, 109 (1921).

Somit bringen auch hier die lipoidtragenden α - und β -Fraktionen die größte Differenz und werden mit der Papiermethode kleiner gefunden als im TISELIUS-Apparat; dafür wird Albumin durchwegs merklich höher gemessen. Ähnliche Erfahrungen brachten die Nachprüfungen durch KUNKEL und TISELIUS³¹, SCHNEIDER³⁰, KÖRW et al.⁴¹ und CASPANI⁶⁵. Zweckmäßiger als der Vergleich von Ergebnissen mit optisch registrierender Methode und Papierelektrophorese erscheint die Bestimmung der Abweichung vom Normal-Standardwert der betreffenden Methode.

III. Ergebnisse mit Papierelektrophorese

a) Protein

Obwohl die meistgeübte Analyse von Proteingemischen klinisch-chemischen Zielen dient, soll hier nicht auf die krankheitsbedingten Verschiebungen (vgl. KÖRW, WALLENUS und GRÖNWALL⁶⁶) in der Proteinzusammensetzung von Körperflüssigkeiten eingegangen werden, sondern das Grundsätzliche zur Darstellung gelangen. An der Stromleitung beteiligen sich, gleich wie in der freien Elektrophorese, die freien basischen Gruppen des Proteins, nämlich die ε -Aminogruppe des Lysins, die Imidazolgruppe des Histidins sowie die Guanidogruppe des Arginins; ferner auch die freien sauren Gruppen, wie die Carboxylgruppen der Asparaginsäure und Glutamin-

säure. Dagegen schafft das Filterpapier als Trägermedium andere Verhältnisse; so wird bei der Anordnung in feuchter Kammer (s. Abb. 2) das an der Kante oben befindliche Protein etwas gegen die Kathode hinunter bewegt; von dieser elektroosmotisch bedingten Bewegung werden die γ -Globuline erfaßt, was ihre Trennung vom β -Globulin noch verbessert. Als Beispiel für eine gute Auftrennung der Serumproteine bringt Abb. 10 einige Ergebnisse von FLYNN und DE MAYO³⁴.

Hier sind die Farbfronten größtenteils gradlinig in der Querrichtung und ermöglichen dadurch eine fehlerfreie Auswertung; nachdem die Wanderungsrichtung von rechts nach links verläuft, befindet sich außen links das Albumin; dasselbe zeigt im Streifen *d* etwelche Krümmung der Front als Folge des gestörten Stromflusses am Papierrand. Die verschieden starke Ausfärbung der Banden zeigt dem Geübten in einprägsamer Darstellung, in welchen Fraktionen die Konzentrationsverschiebungen hauptsächlich eingetreten sind, wobei stets die visuelle Vergleichsmöglichkeit besteht mit Streifen von Normalserum, das zur Kontrolle parallel mitgelaufen ist. Der geringe Bedarf an Serum gestattet die häufige Wiederholung der Papierelektrophorese und gibt dadurch einen klaren Gradmesser therapeutischer und prognostischer Abläufe (KAUTSCH et al. und GRIFFITHS⁶⁷) Tab. 4 vereinigt sechs Untersuchungsreihen mit TISELIUS-Apparatur, zwei mit ANTWEILER- und sieben mit Papierelektrophorese an normalem menschlichem Serum.

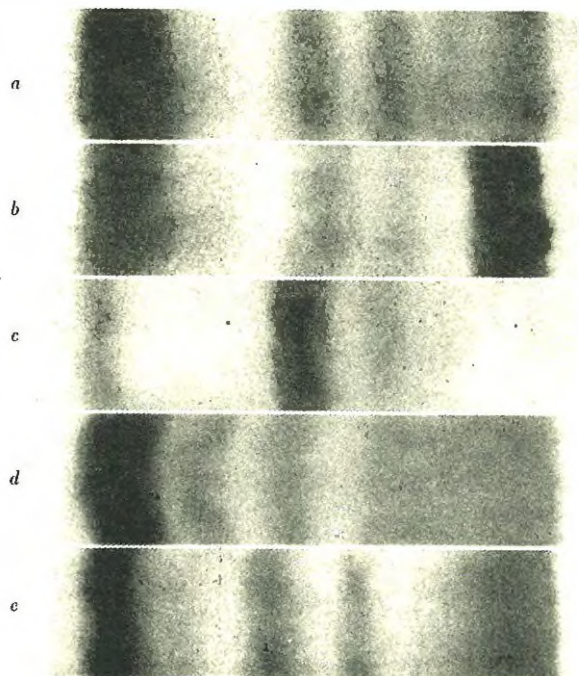


Abb. 10. Aus FLYNN und DE MAYO³⁴ (1951). *a* normales, menschliches Blutserum; *b* γ -Myelom; *c* nephrotisches Syndrom; *d* Leber-Cirrhose; *e* Lupus erythematosus

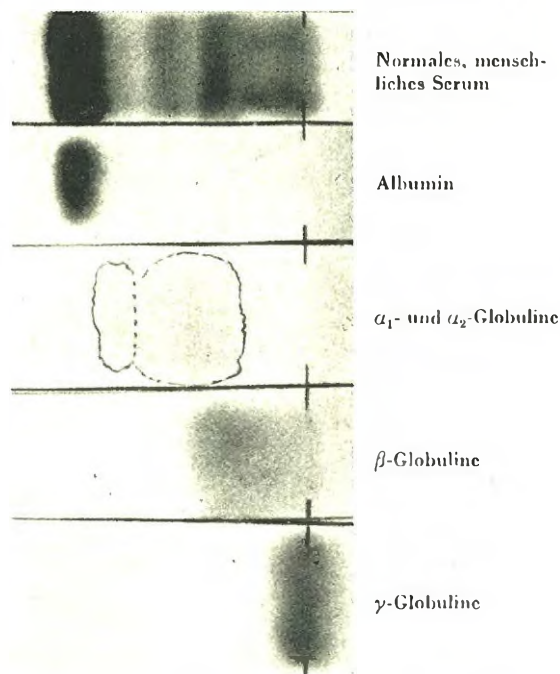


Abb. 11. Prüfung der Einheitlichkeit isolierter Serumproteinfractionen mittels Papierelektrophorese (aus WUNDERLY⁶⁸, 1952)

⁶⁵ R. CASPANI, *Progr. Med.* VIII (16), 494 (1952).

⁶⁶ E. KÖRW, G. WALLENUS und A. GRÖNWALL, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 33, 1940 (1951).

⁶⁷ E. KAUTSCH, A. OSWALD und G. HOFMANN, *Münchn. med. Wschr.* 94, 18 (1952); L. L. GRIFFITHS, *J. Lab. Clin. Med.* 41, 188 (1953).

⁶⁸ CH. WUNDERLY, *Nature* 169, 932 (1952).

Tab. 4

Untersucher	Plasma P Serum S	Anzahl Fälle	Alter Jahre	Elektro- phorese- methode	Albu- min	α_1	α_2	β	γ	φ (Fibri- nogen)
SEIBERT und Mitarbeiter ⁶⁹	S	43	18-55	TISELIUS- Philpott- SVENSSON	53,3	8,0	10,4	13,8	14,2	-
	P	13	3-8		57,7	6,3	10,6	10,3	9,7	5,2
	S + P	30	9-16		58,8	4,9	9,5	12,6	9,5	5,3
RAFSKY, BRILL, STERN und COREY ⁷⁰ (1952)	P	15	19-25		60,3	4,6	7,2	12,1	11,0	5,1
	S	80	18-55		56,0	7,2	8,8	13,1	14,7	-
	S	31	65-95		48,6	8,5	10,2	16,7	15,9	-
HARTMANN und SCHUMACHER ⁷¹ (1950) .	S	130		ANTWEILER	63,3	6,0	5,8	13,1	11,5	-
EVERBECK ⁷² (1950)	S	20		»	63,2	9,0		13,7	14,1	-
GRASSMANN und HANNIC ³⁵ (1952) . . .	S	25		Papier	61,3	4,1	8,1	11,0	15,5	-
PLÜCKTHUN und GÖTTING ⁷³ (1951) . .	S	15		»	59,0	4,2	8,0	10,6	18,2	-
KÖIW, WALLENIS GRÖNWALL ⁶⁰ (1952) .	S	10		»	72,9	1,4	3,5	8,6	13,6	-
GRAS ⁷⁴ (1952)	S	26		»	66,6	10,1		8,7	14,6	-
CASPANI und BERNASCONI ^{75,76} (1952) .	S	11		»	62,7	3,9	7,5	10,7	14,9	-
SOMMERFELT ⁵⁰ (1952)	S	13		»	55,4	4,4	8,1	10,0	22,2	-
GOA ⁷⁷ (1952)	S	17		»	59,2	3,8	6,0	11,1	19,6	-
BRANTE ⁷⁸ (1952)	S	39		»	64,9	7,6		11,1	16,4	-

Die Ergebnisse obiger Altersstufung zeigt deutlich, wie erst die Reihenuntersuchung imstande ist, die Zufälligkeit der physiologischen Schwankungsbreite zu überwinden und einen brauchbaren Mittelwert zu liefern. Ebenso geht deutlich hervor, wie die Papierelektrophorese etwas größere Albumingehalte und entsprechend kleinere Globulingehalte vermittelt. Wie eine Reinheitsprüfung isolierter Fraktionen mittels Papierelektrophorese aussieht, zeigt Abb. 11. Hier ist oben das aufgetrennte Normalserum sichtbar, dessen einzelne Fraktionen durch präparative Papierelektrophorese gewonnen wurden (vgl. IIc).

Zahlreich sind schon die Arbeiten, welche aus der Papierelektrophorese Nutzen gezogen haben, um die proteinarmen Körperflüssigkeiten und Punktate zu charakterisieren; so der Liquor cerebrospinalis durch EVERBECK⁷² (1950), SCHNEIDER und WALLENIS⁸⁰ (1951), CASPANI⁸¹ (1952), WALLENIS⁸² (1952); BÜCHER et al.⁸³; MIES⁸⁴ (1953); das Kammerwasser des mensch-

lichen Auges durch WITMER⁸⁵ (1951) sowie WUNDERLY und CAGIANUT⁸⁶ (1952); Cantharidenblaseninhalte, Pleurapunktat und Ascites durch JASINSKI et al.⁸⁷ (1953); WUHRMANN⁸⁸ und WÜNSCHE⁸⁹; Ödemflüssigkeit durch WUNDERLY, HÄSSIG und LOTTENBACH⁹⁰; Uroprotein durch SUENDERHAUF und WUNDERLY⁹¹. Eine Übersicht dieser letzteren Arbeiten, wobei die Ergebnisse in Beziehung gebracht wurden zum Permeabilitätsproblem, boten letzthin WUNDERLY und WUHRMANN⁹² (1953). Eine besondere Bedeutung hat sodann die Papierelektrophorese für tierexperimentelle Untersuchungen erlangt. Während früher (TISELIUS-Apparat) stets mehrere Tiere (Ratte, Maus, Meerschweinchen) geopfert werden mußten, um eine einzelne Auftrennung der Serumproteine zu erlangen, genügt es für die Ausführung der Papierelektrophorese, Ratten und Mäusen aus der Schwanzvene, Kaninchen aus der Ohrvene 0,5 cm³ Blut zu entnehmen. Auf diese Weise konnten SCHIEFFARTH und BERG⁹³ (1952) bei der normalen Versuchsratte die fünf Einzelfractionen Albumin / α_1 / α_2 / β / γ -Globulin und beim Kaninchen dazu noch ein β_2 -Globulin regelmäßig erfassen. Diese Anwendung auf die tierexperimentelle Technik hat insbesondere SCHNEIDER⁹⁴ ausgebaut und

⁶⁹ F. SEIBERT, M. SEIBERT, A. ATNO und H. CAMPBELL, J. Clin. Invest. 26, 90 (1947).

⁷⁰ H. RAFSKY, A. BRILL, K. STERN und H. COREY, Am. J. Clin. Scie. 224, 522 (1952).

⁷¹ F. HARTMANN und G. SCHUMACHER, Z. Naturforschg. 5b, 361

⁷² H. EVERBECK, Klin. Wschr. 28, 692 (1950).

⁷³ H. PLÜCKTHUN und H. GÖTTING, Klin. Wschr. 29, 415 (1951).

⁷⁴ J. GRAS, Rev. Espan. Fisiol. 8, 59 (1952).

⁷⁵ R. CASPANI und A. BERNASCONI, Minerva Med. 43(1), 1289 (1952).

⁷⁶ R. CASPANI, Progr. Med. VIII, 494 (1952).

⁷⁷ J. GOA, Scand. J. Clin. Lab. Inv. 4, 310 (1952).

⁷⁸ G. BRANTE, Scand. J. Clin. Lab. Inv. 4, 293 (1952).

⁸⁰ G. SCHNEIDER und G. WALLENIS, Scand. J. Clin. Lab. Inv. 3, 145 (1951).

⁸¹ R. CASPANI, Minerva Med. 43, 749, 1346 (1952).

⁸² G. WALLENIS, Acta Soc. Med. Upsala 57, 314 (1952).

⁸³ TH. BÜCHER, D. MATZELT und D. PETTE, Naturwiss. 39, 114

⁸⁴ H. MIES, Klin. Wschr. 31, 159 (1953).

⁸⁵ R. WITMER, Experientia VII, 347 (1951).

⁸⁶ CH. WUNDERLY und B. CAGIANUT, Ann. Oculist. 185, 414 (1952).

⁸⁷ B. JASINSKI, G. STIEFEL, H. MÄRKI und F. WUHRMANN, Klin. Wschr. 31, 252 (1953).

⁸⁸ F. WUHRMANN, Schweiz. med. Wschr. 82, 937 (1952).

⁸⁹ H. WÜNSCHE, Klin. Wschr. 31, 170 (1953).

⁹⁰ CH. WUNDERLY, A. HÄSSIG und F. LOTTENBACH, Klin. Wschr. 31, 49 (1953).

⁹¹ H. SUENDERHAUF und CH. WUNDERLY, Gynaecologia 135, 101 (1953).

⁹² CH. WUNDERLY und F. WUHRMANN, Plasma 1, 27 (1953).

⁹³ F. SCHIEFFARTH und G. BERG, Z. exp. Med. 119, 550 (1952).

⁹⁴ G. SCHNEIDER, Virchows Arch. 317, 26 (1949).

zusammen mit LOTTENBACH und WUHRMANN⁹⁵ angewendet zur Beobachtung des Ablaufes experimentell gesetzter Störungen des Eiweißstoffwechsels; dabei konnte den einzelnen Versuchsratten innerhalb von fünf Monaten bis zu achtmal die Zusammensetzung ihres Serumproteins kontrolliert werden.

b) Aminosäuren

Bereits HAUGAARD und KRONER¹⁰ haben 1948 Gemische von zehn Aminosäuren aufgetrennt, indem sie neben der üblichen chromatographischen Anwendung von Phenol einen Gleichstrom von 100–105 V anlegten; das Whatman-Papier Nr. 1 war mit mol/15-Phosphat-Puffer vom pH 6,2 (vgl. GOODALL und LEVI⁹⁶) befeuchtet und wurde vor Gebrauch getrocknet; als Elektroden waren seitlich Ni-Streifen in das Papier eingeflochten. Die beiden negativ geladenen Aminosäuren – Asparagin- und Glutaminsäure – wanderten zur Anode; die basischen Aminosäuren – Lysin und Arginin – zur Kathode, während die neutralen Aminosäuren einen R_f -Wert erhielten, wie ihn die Phenolfront erzeugt.

Diese Stromwirkung, welche hier erstmalig zur Verbesserung des chromatographischen Effektes verwendet wurde, hat später durch McDONALD und Mitarbeiter^{97–99} eine eingehende Bearbeitung erfahren. Die dafür entwickelte Apparatur wird Ionograph genannt; es wurde die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der angelegten Potentialdifferenz, vom pH der Pufferlösung und ihrer Ionenstärke, von Temperatur und Elektroosmose sowie von Adsorption und Papierqualität bestimmt. Auf Abb. 12 sind einige Ionogramme schematisch wiedergegeben.

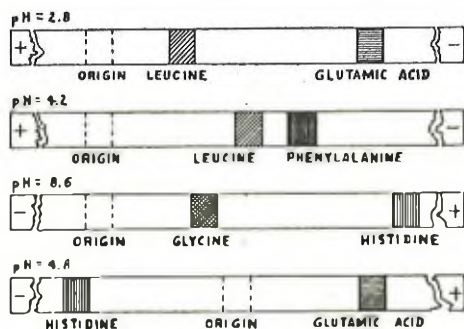


Abb. 12. Schematische Wiedergabe einiger Ionogramme von Aminosäure-Trennungen (aus H. J. McDONALD⁹⁸, 1952)

Um den Einfluß des Papiers als Trägermedium kennenzulernen, wurden sechs verschiedene Papierqualitäten von Eaton & Dickman (Amerika) untersucht; ob-

wohl sie verschieden waren in der Dicke, in der Filtrationsgeschwindigkeit, Glätte der Oberfläche und Zerreißfestigkeit in feuchtem Zustand, wurde dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit gefunden, zumindest in der Anordnung des frei hängenden Papierstreifens.

c) Lipide

Nachdem im Blutserum Anteile der α - und β -Globuline lipidtragend sind, mußte es eine willkommene Erweiterung der Charakterisierung von Serumbestandteilen bieten, wenn es gelang, mittels Papierelektrophorese neben dem Protein auch die Lipide anzufärben. Hierfür hat SWAHN¹⁰⁰ (1952) eine Methode angegeben, wonach erst auf Whatman-1-Papier die Papierelektrophorese von Serum in der Apparatur von Körw et al.⁴¹ vorgenommen wird; die getrockneten Streifen werden alsbald in einer halbgesättigten Lösung von Sudan-schwarz in 50% Äthanol für 30–45 Minuten gebadet; darauf wird der überschüssige Fettfarbstoff mit 50% Äthanol in 3–4mal gewechselten Bädern herausgelöst.

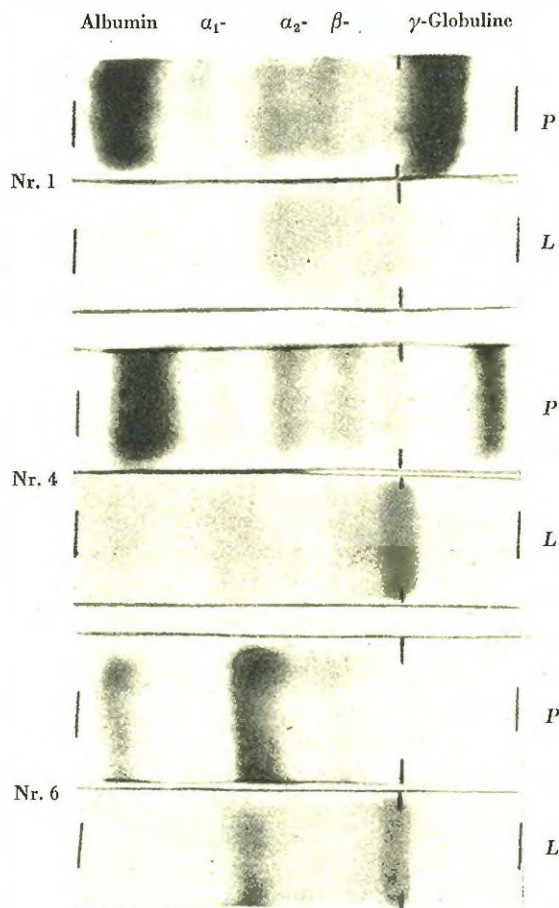


Abb. 13. Vergleich der Ergebnisse von Papierelektrophorese mit Proteinfärbung (Bromphenolblau), mit P bezeichnet, und Lipidfärbung (Cibachlau/Sudanschwartz), mit L bezeichnet. Nr. 1 Serum: γ -Myelom, Nr. 4 Serum: Coma hepaticum, Nr. 6 Serum: Lipoid-Nephrose (aus WUNDERLY, GLOOR und HÄSSIG¹⁰¹, 1953)

⁹⁵ G. SCHNEIDER, K. LOTTENBACH und F. WUHRMANN, Z. exp. Med. 118, 377 (1952).

⁹⁶ R. GOODALL und A. LEVI, Nature 158, 675 (1946).

⁹⁷ H. J. McDONALD, M. URBIN und M. WILLIAMSON, J. Coll. Sci. 6, 236 (1951).

⁹⁸ H. J. McDONALD, J. Chem. Educat. 29, 428 (1952).

⁹⁹ H. J. McDONALD, M. URBIN und M. WILLIAMSON, Amer. Chem. Soc. 73, 1893 (1951).

¹⁰⁰ B. SWAHN, Scand. J. Clin. Lab. Inv. 4, 98 (1952).

¹⁰¹ CH. WUNDERLY, E. GLOOR und A. HÄSSIG, J. Exp. Path. 34, 81 (1953).

Für die Auswertung werden die trockenen Papiere in 10 mm breite Querstreifen geschnitten und der Farbstoff in Äthanol, welcher 25 % Eisessig enthält, während einer halben bis einer Stunde eluiert. Die Extinktion der Eluate wird auf Wellenlänge 590 m μ gemessen und dient bei der graphischen Darstellung als Ordinate. Die direkte Kolorimetrierung im durchsichtig gemachten Streifen wird ebenso gut befunden. Die Kurven werden im selben Maßstab gezeichnet wie die zugehörige Proteinzusammensetzung und lassen erkennen, welche Fraktionen die eigentlichen Lipoidträgerproteine darstellen. Besonders eindrucklich werden die Verschiebungen in den Gehalten von Protein und Lipoid, wenn krankheits- halber veränderte Sera zur Messung gelangen (MALMROS und SWAHN¹⁰²). Im aufgetrennten Normalserum lassen sich vier Fraktionen von Lipoiden unterscheiden; eine mittelgroße wandert mit dem α_1 -Globulin, eine kleine mit α_2 -Globulin, eine große mit β -Globulin und ein weiterer Anteil verbleibt an der Stelle, wo man das Serum aufgetragen hat; der letztere wird aus Chylomikronen gebildet und besteht größtenteils aus Neutralfett; seine geringe Kolloiddispersion sowie die mangelnden polaren Gruppen erklären die fehlende Beweglichkeit. Auf Abb. 13 ist das gefärbte Neutralfett auf den Streifen Nr. 4 Coma hepaticum und Nr. 6 Lipoid-Nephrose gut sichtbar; es bedeckt in beiden Fällen genau die Auftragsstelle.

Für die Kennzeichnung der Lipide auf Filterpapier haben wir folgende Kombinationsfärbung entwickelt: je 20 mg Sudanswarz und Cibablau (WUNDERLY und PEZOLD¹⁰³ 1952) werden in 40° warmem Äthanol gelöst und alsbald unter Rühren 40 cm³ 2-%-Sodalösung allmählich zufließen gelassen; es wird warm filtriert und das Filtrat sogleich zum Färben von sechs bis acht Streifen verwendet. Nach 6 Minuten wird abgegossen und durch kaltes, 50-%-Äthanol ersetzt; nach 20 Minuten wird dasselbe durch neues ersetzt und nach 30 Minuten nochmals gewechselt. Zeitweises Schaukeln hilft der Entfärbung von überflüssigem Fettfarbstoff; nach 1 Stunde sind die nicht lipoidhaltigen Teile des Papierstreifens reinweiß. Der Streifen wird in üblicher Weise querschnitten und die Streifen mit 3 cm³ 96-%-Äthanol, das 10 % Eisessig enthält, eluiert. Diese Lösungen werden im BECKMAN-Apparat auf Wellenlänge 595 m μ kolorimetriert. Es bleibt zu prüfen, ob einzelne Lipoidanteile sich stärker anfärben als andere.

Um Ausgangsmengen an Lipoid zu erhalten, welche die quantitative chemische Analyse gestatten, führten KUNKEL und SLATER⁴⁸ die Papierelektrophorese in einem Paket von drei bis neun Papieren Whatman 3MM aus; es gelang mit dieser Anordnung, innerhalb von 24 Stunden im Kühlraum 2–5 cm³ Serum aufzutrennen; aus den einzelnen, herausgeschnittenen Papiersegmenten wurden die Lipide mit Äthanol/Äther-Mischung (3 : 1) herausgelöst und darin Cholesterin, Phospholipide und Gesamtlipide bestimmt.

¹⁰² H. MALMROS und B. SWAHN, Nordisk Med. 48, 1028 (1952).

¹⁰³ CH. WUNDERLY und F. PEZOLD, Naturwiss. 39, 493 (1952).

d) Kohlehydrate

Seit den Arbeiten von PARTRIDGE¹⁰⁵ (1948) und JERMYN¹⁰⁶ (1949) hat sich die Papierchromatographie für die Mikrobestimmung von Kohlehydraten, wenn solche im Gemisch nur in Mengen von 20–40 γ einzeln vorhanden sind, vielfach eingeführt. In gleicher Weise lassen sich auch die Disaccharide trennen, während die Polysaccharide, Hemicellulosen, Cellulose und Stärke erst durch Hydrolyse in n/10 HCl aufgespalten werden müssen. CONSDEN und STANIER¹⁰⁷ (1952) zeigten die elektrophoretische Trennung von Zucker-Borsäure-Estern auf Filterpapierstreifen. MICHEEL und KAMP¹⁰⁸ lassen die Zucker als Borsäurekomplexe auf dem Papier von oben nach unten fließen, während sie gleichzeitig einem horizontalen elektrischen Felde ausgesetzt sind; das Zuckergemisch (Hydrolysat) wird in n/30 Borsäure gelöst und mit Natronlauge auf pH = 9,2 gebracht; es gelingt so, 50–60 mg Zuckergemisch pro Tag in drei- und zwanzig Fraktionen aufzutrennen, die sich durch verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit auszeichnen. Zur Analyse der einzelnen Fraktionen werden diese erst mit dem Kationenaustauscher Wofatit 4 vom Na⁺ befreit, im Vakuum eingedampft und durch öfteres Aufnehmen in absolutem Methanol und Abdampfen des Methylrestes die Borsäure entfernt. Darauf werden die einzelnen Zucker, welche in den Fraktionen enthalten sind, in üblicher Weise auf dem Papierchromatogramm identifiziert; dazu dient Butanol/Pyridin/Wasser wie 3 : 1 : 1 als Lösungsmittel sowie Anilinphtalat als Entwickler. Der letztere besteht aus 930 mg Anilin und 1,6 g Phtalsäure, die zu 100 cm³ wassergesättigtem n-Butanol gelöst sind; er ist spezifisch für reduzierende Zucker. JAENICKE¹⁰⁹ verwendet für die Papierelektrophorese von Zuckern und Zuckerderivaten einen Boratpuffer (mol/5-Borsäure + mol/5-KOH wie 1 : 1) vom pH 9,2, er besprüht mit mol/5-AgNO₃-Lösung und legt die Streifen für kurze Zeit in siedendes Wasser; anschließend Fixation der dunkelbraunen Flecken mit Na-Thiosulfat.

Für Ketosen dient Naphtoresorcin/Trichloressigsäure (FORSYTH)¹¹⁰ als Entwickler³². Während obige Kombination von Papierelektrophorese und Papierchromatographie sich für die Analyse von Hydrolysaten eignet, haben PASTERNAK und KENT¹¹¹ die Papierelektrophorese saurer Polysaccharide/Chondroitin-Sulfate, Heparin, synthetische sulfonierte Polysaccharide und ebensolche Polyuronide in Veronal-Natrium-Puffer von 0,06 mol und pH 8,5 durchgeführt; ähnlich wie RIENITS¹¹² färben sie nach erfolgter Auftrennung mit einer Lösung

¹⁰⁵ S. M. PARTRIDGE, Biochem. J. 42, 238, 251 (1948); Nature 164, 443 (1949).

¹⁰⁶ M. JERMYN und F. ISHERWOOD, Biochem. J. 44, 402 (1949).

¹⁰⁷ R. CONSDEN und W. STANIER, Nature 169, 783 (1952).

¹⁰⁸ F. MICHEEL und VAN DE KAMP F., Z. angew. Chem. 64, 607 (1952).

¹⁰⁹ L. JAENICKE, Naturwiss. 39, 86 (1952).

¹¹⁰ W. FORSYTH, Nature 161, 239 (1948).

¹¹¹ C. PASTERNAK und P. KENT, Research 5 [10], 363 (1952).

¹¹² K. G. RIENITS, Biochem. J. 35, 79 (1953).

von 0,08 % Toluidinblau in 3 : 2-Wasser/Äthanol-Mischung. Um die gemessenen Beweglichkeiten an einen bekannten Standard anzugleichen, bestimmen sie die Beweglichkeit des Serumalbumins zu $-6,43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}/v$; die Beweglichkeit von β -Lactoglobulin wird mit Papierelektrophorese zu $-5,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}/v$ gefunden gegenüber $-5,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}/v$ bei freier Elektrophorese.

Im Blutserum bestehen die Immunglobuline aus Glykoprotein und ebenso bestehen mehrere der Gerinnungsfaktoren aus Lipoprotein und Glucoprotein; zusammen mit dem Mucoprotein sind die Glucoproteine in allen Fraktionen des Serumproteins vorhanden. Nun sind weder die chemische Bindung an das Protein noch die Funktion dieser Kohlehydrate bekannt; die neue Methode von KÖIW und GRÖNWALL¹¹³ gestattet indes, die quantitativen Verschiebungen innerhalb der Proteinfractionen durch Papierelektrophorese zu kennzeichnen. Dazu werden die Streifen von Whatman 1 nach üblicher Papierelektrophorese des Serums in Perjodsäure, H_5IO_6 , gebadet, in 70 %-Alkohol ausgewaschen, in einer Lösung von KJ/Na -Thiosulfat reduziert und schließlich mit Fuchsin in salzsaurer Kaliumbisulfatlösung gefärbt. Die Kohlehydrate erscheinen als violettrote Bänder, während die Cellulose des Filterpapiers nur schwach angefärbt wird. Die Färbung eignet sich, um in einem photoelektrischen Kolorimeter direkt abgelesen zu werden.

e) Anorganische Ionen

Bereits 1939 hat STRAIN¹¹⁴ eine Kombination von chromatographischer Arbeitstechnik und Elektrophorese für anorganische Analysen angegeben. Die so erzielten Trenneffekte wurden später durch STRAIN und SULLIVAN¹¹⁵, SATO et al.¹¹⁶ sowie KAKIHANA¹¹⁷ Elektrophorese benannt, während LEDERER¹¹⁸ den Ausdruck Papierionophorese prägte. Die Erfahrung von McDONALD et al.¹¹⁹, KRAUS und SMITH¹²⁰ sowie LEDERER¹²¹ mit Elektrowanderung anorganischer Substanzen auf Papier ergaben brauchbare Trennungen, wenn komplexe Ionen gebildet wurden. Nach den letztgenannten Forschern können auch organische Ionen nach dieser Methode getrennt werden; wird ein Potential von 10 V/cm angelegt, so erfordert die Auftrennung eines Substanzgemisches nur den Bruchteil der Zeit, welche für Papierchromatographie gebraucht wird. Durch ent-

sprechende Variation von pH und angelegter Spannung können die Bedingungen geschaffen werden für optimalen analytischen Trenneffekt; wegen der Adsorption am Papier (etwa bei polyvalenten Anionen) ist ferner dessen Textur noch wichtig; die Adsorption kann auch verändert werden durch Behandeln des Papiers mit Aluminiumoxyd oder Chromoxyd (FLOOD¹²²). Gegenüber den genannten Faktoren ist die Ionenstärke des Puffers (zumeist nur 0,003 bis 0,013), Temperatur und elektroosmotische Effekte bei anorganischen Ionen von kleinerer Bedeutung als bei Kolloidelektrolyten. LEDERER und WARD¹²³ geben für einige Anionen die R_f -Werte (*Rate of flow*) an, wenn als Lösungsmittel $n\text{-KCl}$ dient und während 50 Minuten 3,65 V/cm angelegt werden.

Tab. 5

Anion	R_f -Wert
CrO_4^{-2}	0,9
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$	1,0
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-1}$	1,0
I	0,8
CNS	0,82

Aus den R_f -Werten geht hervor, daß die meisten Ionen mit der Flüssigkeitsfront wandern. Wird das Potential konstant bei 135 V gehalten, dagegen die Stärke der Salzsäure variiert, so ergeben sich für Cu-, Cd-, Bi- und Hg-Ionen bei 3,9 V/cm nach 50 Minuten die folgenden Wanderungsstrecken in Millimeter.

Tab. 6

	HCl		
	0,1 n	0,5 n	1,0 n
	mm	mm	mm
Cu	+ 27	+ 44	+ 16
Cd	+ 14	+ 4	- 17
Bi	- 4	- 30	- 40
Hg	- 12	- 50	- 50

Die beste Trennung wird mit 0,5 n-HCl erreicht, wo Cu als Kation, das einwertige Bi und das zweiwertige Hg als Anion wandern, während Cd nahezu isoelektrisch erscheint.

STRAIN und SULLIVAN¹¹⁵ beschreiben die Elektrowanderung und Trennung von Metallionen als kontinuierlichen Vorgang; dazu lösen sie Kupfer- und Silbernitrate von 0,005 mol in 0,1 mol NH_4OH oder in 0,1 mol Milchsäure; Nickelnitrat und Kaliumchromat von 0,01 mol in 4 mol NH_4OH usw. Durch Anwendung von

¹¹³ E. KÖIW und A. GRÖNWALL, *Scand. J. Lab. Clin. Inv.* 4, 244 (1952).

¹¹⁴ H. H. STRAIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 61, 1292 (1939).

¹¹⁵ H. H. STRAIN und J. SULLIVAN, *Anal. Chem.* 23, 816 (1951).

¹¹⁶ T. SATO, W. KISIELESKI, W. NORRIS und H. STRAIN, *J. Anal. Chem.* 25, 438 (1953).

¹¹⁷ H. KAKIHANA, *J. Chem. Soc. Japan* 71, 234 (1950).

¹¹⁸ M. LEDERER, *Nature* 167, 864 (1951).

¹¹⁹ H. McDONALD, M. URBIN und M. WILLIAMSON, *Science* 112, 227 (1950).

¹²⁰ K. KRAUS und C. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 4329 (1950).

¹²¹ M. LEDERER und F. WARD, *Aust. J. Science* 13, 114 (1951).

¹²² H. FLOOD, *Z. anal. Chem.* 120, 327 (1940); *Sympos. Faraday Soc.* (1949).

¹²³ M. LEDERER und F. WARD, *Anal. Chim. Acta* 6, 355 (1952).

Äthylendiamin-tetraacetat als Komplexbildner gelingt ihnen die kontinuierliche Trennung monovalenter Kationen von divalenten und polyvalenten Kationen. Da die Trennung vollständig ist, dürfte die Technik Wichtigkeit erlangen zur Reinigung von Spuren von Fremdionen (vgl. STRAIN¹²⁴) sowie zur Reinheitsprüfung. Eine Apparatur zur kontinuierlichen Trennung (Elektrochromatographie) von radioaktiven Ionen, wie $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ und $\text{H}_3\text{P}^{32}\text{O}_4$, haben SATO, NORIS und STRAIN¹²⁵ beschrieben. Für die automatische Bestimmung der Radioaktivität in Teilabschnitten von Filterpapierchromatogrammen oder Papierelektrophoresediagrammen hat ROCKLAND¹²⁶ eine Meßvorrichtung geschaffen; es gelingt damit, $85 \pm 6\%$ der auf das Papier gebrachten Radioaktivität nach vollzogener Chromatographie zu messen.

f) Weitere Substanzen

SCHILD und MAURER¹²⁷ (1951) haben menschliche Erythrocyten zusammen mit P^{32} -haltigen Phosphationen bebrütet und nach verschiedenen Zeiten mittels Papierelektrophorese eine gute Trennung der stärker P^{32} -haltigen Stoffwechselprodukte der roten Blutzellen erreicht. Für die Messung der Aktivitätsverteilung auf dem Papierstreifen befand sich zwischen GEIGER-MÜLLER-Zählrohr und Papier ein einstellbarer Spalt von 2–5 mm Breite. DEIMEL und MAURER¹²⁸ haben P^{32} Ratten subkutan gespritzt und einen Tag später in den Extrakten der Organe die P^{32} -markierten Nukleinsäuren mittels Papierelektrophorese lokalisiert. Durch den Einbau von P^{32} und von S^{35} in Eiweiß und der Papierelektrophorese unter Serumzusatz zum Puffer erreichte MAURER¹²⁹ eine Aussage zur Transportfunktion einzelner Proteinfractionen für Phosphatide. Ferner gelang es NIKLAS und MAURER¹³⁰, die Neubildung einzelner Serumweißfraktionen zeitlich zu verfolgen, durch orale Gabe von S^{35} -l-Methionin an Ratten. Nach subkutaner Injektion von NaJ^{131} an Ratten und Kaninchen, lokalisierten MAURER und REICHENBACH¹³¹, das organisch gebundene Jod an dem α -Globulin sowie zwischen dem erwähnten Globulin und Albumin. Ähnliche Bindungen ergaben die Messungen mittels Papierelektrophorese an menschlichen Seren durch GORDON et al.¹³² sowie DEISS et al.¹³³ Die J^{131} -Menge wurde so bemessen, daß die Schilddrüse etwa 100 γ aufnahm (vgl. MUNTWYLER et

al.¹³⁴; FRIERSON et al.¹³⁵). HORST und RÖSLER¹³⁶ bestimmten Stellung und Transport des proteingebundenen J^{131} und finden bei Patienten mit Schilddrüsenkarzinom die Bindung zwischen Albumin und α -Globulin wechselnd.

HENNING und KINZELMEIER¹³⁷ untersuchten mit Papierelektrophorese den menschlichen Magensaft (Leerssekret); HANSON und WENZEL¹³⁸ lokalisierten die Serumpeptidasen innerhalb der Serumweißfraktionen und finden im α_2 -Globulin eine Aminopolypeptidase und Dipeptidasewirksamkeit. Mit derselben Methode finden TOGNI und MEIER die Serumcholinesterase des Pferdes im Bereich des β -Globulins¹³⁹.

MCDONALD und MARBACH¹⁴⁰ trennen auf Eaton-Dikeman-Papier-613 ACTH-Präparate in drei Fraktionen auf, wovon die eine kathodisch wandert und sich mit Bromphenolblau stark anfärbt, während eine anodisch wandernde Fraktion sich nur schwach anfärbt. NEUMANN und HABERMANN¹⁴¹ haben Schlangengifte und Bienen Gift mittels Papierelektrophorese charakterisiert; es gelingt, die ungefärbten Fraktionen unter der Quarzlampe zu lokalisieren. Die Serumzusammensetzung mancher Säugetiere (Pferd, Affe, Kaninchen, Meerschweinchen, weiße Ratte) untersuchten GAUZIN et al.¹⁴¹

Um das Farbstoffbindungsvermögen von Serum zu untersuchen, haben KALLEE und ROTH¹⁴² in der BENNHOLDschen Klinik die Papierelektrophorese herangezogen; dazu wird der Papierstreifen erst mit Pufferlösung befeuchtet, in welcher der zu untersuchende Farbstoff gelöst ist; die während der Papierelektrophorese langsam vorrückende Proteinfront bewirkt dann eine «fortlaufende Desorption». Unabhängig davon haben WUNDERLY und PEZOLD¹⁴³ (1952) lipoidlösliche, fluoreszierende cancerogene Kohlenwasserstoffe im Serum angereichert; dieselben haben 1953 die Bedingungen dieser elektrophoretischen Elution an Fettfarbstoffen (Cibablau, Sudanrot I, Sudanschwarz B) näher untersucht.

In der Fermentchemie wurde die Papierelektrophorese dazu benutzt, um den proteolytisch aktiven Bereich zu lokalisieren (WALLENFELS¹⁴⁴, WALLENFELS und v. PECHMANN¹⁴⁵). Mit einer neuen Testmethode hat HEINRICH¹⁴⁶ Pepsin untersucht und dabei Edestin als Spalts substrat

¹²⁴ E. MUNTWYLER, G. GRIFFIN, G. SAMUELSON und L. GRIFFITH, J. Biol. Chem. 185, 525 (1950).

¹²⁵ W. FRIERSON und J. JONES, J. Anal. Chem. 23, 1447 (1951).

¹²⁶ W. HORST und H. RÖSLER, Klin. Wschr. 31, 13 (1953).

¹²⁷ N. HENNING und H. KINZELMEIER, Dtsch. med. Wschr. 77, 998 (1952); Münchn. Med. Wschr. 95, 423 (1953).

¹²⁸ H. HANSON und M. WENZEL, Klin. Wschr. 31, 24 (1953).

¹²⁹ G. TOGNI und O. MEIER, Experientia IX/3, 106 (1953).

¹³⁰ M. McDONALD und E. MARBACH, J. Amer. Chem. Soc. 74 1619 (1952).

¹³¹ W. NEUMANN und E. HABERMANN, Naturwiss. 39, 286 (1952).

¹⁴¹ M. GAUZIN, M. MACHEBOUF und P. REBEYROTTE, Bull. Soc. Chim. Biol. 34, 26 (1952).

¹⁴² E. KALLEE und E. ROTH, Z. Naturforsch. 8b, 34 (1953).

¹⁴³ CH. WUNDERLY und F. PEZOLD, Z. ges. exp. Med. 120, 613 (1953); CH. WUNDERLY, Science 117, 248 (1953).

¹⁴⁴ K. WALLENFELS, Biochem. Z. 321, 189 (1950).

¹⁴⁵ K. WALLENFELS und E. v. PECHMANN, Z. angew. Chem. 63, 44

¹⁴⁶ W. HEINRICH, Biochem. Z. 323, 469 (1953). [(1951).

¹²⁴ H. H. STRAIN, Frontiers in Colloid Chemistry, VIII, 29–60 (1950).

¹²⁵ T. SATO, W. NORRIS und H. STRAIN, J. Anal. Chem. 24, 776 (1952).

¹²⁶ L. B. ROCKLAND, J. Anal. Chem. 24, 778 (1952).

¹²⁷ K. SCHILD und W. MAURER, Naturwiss. 38, 303 (1951).

¹²⁸ M. DEIMEL und W. MAURER, Naturwiss. 39, 489 (1952).

¹²⁹ W. MAURER, Klin. Wschr. 30, 323 (1952).

¹³⁰ A. NIKLAS und W. MAURER, Naturwiss. 39, 260 (1952).

¹³¹ W. MAURER und L. REICHENBACH, Naturwiss. 39, 261 (1952).

¹³² A. GORDON, J. GROSS, D. O'CONNOR und R. PITT-RIVERS, Nature 1952, 19.

¹³³ W. DEISS, E. ALBRICHT und F. LARSON, J. Clin. Inv. 31, 1000 (1952).

benutzt. KING und DOERY untersuchten neue Antibiotika auf ihre Einheitlichkeit im Verhältnis zu Chloromycetin¹⁴⁶.

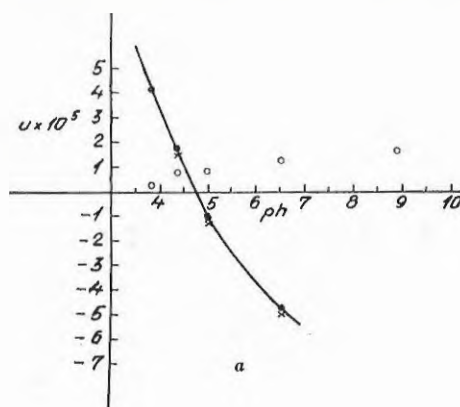
g) Physiko-chemische Daten

Die Papirelektrophorese ist bisher insbesondere zur Lösung biologisch-chemischer und biologisch-klinischer Probleme herangezogen worden, während mit der Bearbeitung der exakten Grundlagen der Methode noch kaum begonnen wurde (vgl. ^{147, 147a}). Allgemein gültige Aussagen sind schwierig zu präzisieren, denn schon die spezifischen Eigenschaften des Papiers wechseln von Sorte zu Sorte; dadurch ist die Adsorption durch das Trägermedium ungenügend definiert; ähnliches gilt für die Sorptionsverhältnisse, wenn makromolekulare Kolloidelektrolyte zur Wanderung gelangen; so haben KUNKEL und TISELIUS festgestellt, daß Albumin im isolierten Zustand eine etwas größere Beweglichkeit zeigt als im Serum. Als Index für die Größe der auftretenden Elektroosmose haben die genannten Forscher das Polysaccharid Dextran verwendet; sie finden ein konstantes Verhältnis von elektroosmotischer Strömung und dem pro Zeiteinheit zurückgelegten Weg des Proteins bei gegebener Papierqualität; aus den so gewonnenen Daten leiten sie eine Formel ab, welche die Abhängigkeit wiedergibt von der Beweglichkeit von Flüssigkeiten in hochporösen Medien. Als absolute Werte für die Beweglichkeit $\alpha \cdot 10^6$ von Serumproteinfraktionen auf Munktell-Papier 150/20 erhalten sie für Albumin 6,48; α_1 5,15; α_2 3,97; β 3,02 und γ 1,27. Unter Berücksichtigung der genannten Faktoren stimmen die mit Papirelektrophorese gemessenen Beweglichkeiten mit jenen der freien Elektrophorese recht gut überein; Abb. 14a zeigt die Verhältnisse für menschliches Serumalbumin.

SCHWARZ¹⁴⁸ findet mit Papirelektrophorese den isoelektrischen Punkt von Serumalbumin (Pferd) bei pH 4,76 und in freier Elektrophorese bei pH 4,64. Mit gleicher Technik finden McDONALD, URBIN und WILLIAMSON¹⁴⁹ den isoelektrischen Punkt von Histidin bei pH 7,6 und von Glutaminsäure bei pH 3,1. Abb. 14b zeigt die Anwendung dieser Technik auf das larvale Blutprotein von *Drosophila Hydei* durch WUNDERLY und GLOOR¹⁴⁹ (1953); nachdem für eine einzelne Papirelektrophorese das Blutprotein von approximativ 400 verpuppungsreifen Larven herauspräpariert werden mußte, war die Messung einer Mikromethode vorbehalten.

HOLT und Mitarbeiter¹⁵⁰ haben den Einfluß der erhöhten Spannung auf die Serumproteinauftrennung bei der Papirelektrophorese verfolgt; um mit 350 V und 1,4 mA arbeiten zu können, verwenden sie einen Puffer,

welcher in 2 l Wasser, 8,82 g Na-diäthylbarbitursäure, 4,68 g Na-Acetat + 2 H₂O und 80,8 cm³ 0,1 n-Essigsäure enthält; das pH ist 8,5, die Ionenstärke $\mu = 0,045$ und die Leitfähigkeit $\kappa = 0,00226 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Nach 2 Stunden werden bereits scharfe Trennungen erhalten, jedoch ist die Anwendung von Kühlschlangen in der feuchten Kammer notwendig. Schließlich haben MACHEBEUF, REBEYROTTE, DUBERT und BRUNERIE¹⁵¹ die hinreichend verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten



pH 8,8

pH 7,2

pH 6,7

pH 6,2

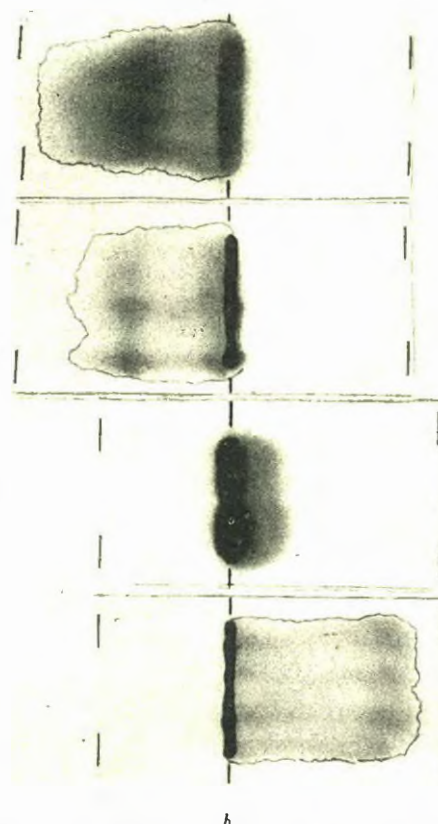


Abb. 14. a) Bestimmung des isoelektrischen Punktes von menschlichem Serumalbumin auf Filterpapier * und in freier Lösung x, geben die Beweglichkeiten von Dextran^o (aus KUNKEL und TISELIUS²¹). b) Wanderung der larvalen Blutproteine von *Drosophila Hydei* im pH-Bereich von 8,8 bis 6,2 (aus WUNDERLY und GLOOR¹⁴⁹, 1953).

¹⁵¹ M. MACHEBEUF, P. REBEYROTTE, J. DUBERT und M. BRUNERIE, Bull. Soc. Chim. Biol. 35, 334, 346 (1953).

¹⁴⁶ K. KING und H. DOERY, Nature 171, 878 (1953).

¹⁴⁷ R. WEBER, Helv. Chim. Acta 36, 424 (1953).

^{147a} H. RÖTTGER, Experientia IX/4, 150 (1953).

¹⁴⁸ V. SCHWARZ, Nature 167, 404 (1951).

¹⁴⁹ CH. WUNDERLY und H. GLOOR, Protoplasma, 1953 (im Druck).

¹⁵⁰ C. v. HOLT, K. VOIGT und K. GAEDE, Biochem. Z. 323, 345 (1952).

von Toxin und Antitoxin (Diphtherie) dazu benutzt, um deren gegenseitige Reaktion auf dem Papier zu erreichen. Dabei wird durch Evaporation die Strömung der Pufferflüssigkeit im Papier geregelt (Elektrophorese).

Wenige Jahre haben genügt, um der Papierelektrophorese ein außerordentlich breites Anwendungsgebiet zu sichern. Wenn bisher der biologisch-medizinische

Problembereich im Vordergrund stand, so dürfte dies damit zusammenhängen, daß die klinische Medizin bereits von der freien Elektrophorese viel Gebrauch machte. Indessen dürfte die kleine Übersicht gezeigt haben, wie auch die Chemiker die Papierelektrophorese nutzbringend anwenden können, sei es zur Identifizierung von Substanzen während der organischen Synthese, sei es für eine Reinheitskontrolle im anorganischen Gebiet.

Chronique Chronik Cronaca

Dr. A. WILHELM, Delegierter des Verwaltungsrates der Ciba-Aktiengesellschaft, Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, wurde von der Ecole Polytechnique de Lausanne anlässlich ihres hundertjährigen Bestehens zum Ehrendoktor ernannt.

E. CHERBULIEZ, Direktor des organischen und des pharmazeutischen Laboratoriums und ordentlicher Professor für organische und pharmazeutische Chemie an der Universität Genf, Präsident des Redaktionskomitees der Helvetica Chimica Acta, Mitglied der Redaktionskommission der Chimia, wurde zum Präsidenten der Nomenklatur-Kommission für Biochemie der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie gewählt.

Über Ziele und Aufgaben des Europäischen Institutes für Kernphysik hielt der Direktor dieses in der Nähe von Genf im Aufbau befindlichen Institutes, Prof. Dr. R. SCHERRER (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich), auf Einladung der Dechema im Dechema-Haus in Frankfurt am Main, einen Vortrag vor einem kleinen Kreis von Fachleuten aus Wissenschaft und Technik. Ziel dieses Institutes ist es, die technische Nutzbarmachung der aus Atomumwandlungen (Kernreaktionen) gewinnbaren Energie zu studieren. Aus einem solchen Vorgang, der Bildung von Helium aus Wasserstoff, stammt z. B. die uns von der Sonne zugestrahlte Energie. Dabei wird noch nicht 1 % der Masse in Energie umgewandelt, mit einer Wärmeerzeugung, die das Dreimilliardenfache von entsprechenden chemischen Reaktionen, wie etwa der Verbrennung von Kohle, beträgt. Prof. Dr. SCHERRER führte aus, daß in etwa zwanzig Jahren die wissenschaftliche Erkenntnis so weit gelangt sein wird, daß eine praktische Anwendung möglich ist, und daß wir in weiteren zwanzig Jahren über allgemein anwendbare Maschinen verfügen werden, die die unter ungewöhnlichen Bedingungen vor sich gehenden Kernumwandlungen gefahrenlos ausnutzen. Für das Institut ist die Aufbringung von 120 Millionen Schweizer Franken gesichert. In der größten Apparatur (Durchmesser 300 m), einem Synchrocyclotron, werden die Atome eine Kreisbahn von 1 km Länge mehrmals zurücklegen, zum Schluß unter Geschwindigkeiten, die bereits mit der Lichtgeschwindigkeit vergleichbar sind. An der Finanzierung beteiligen sich die Länder: Belgien, Dänemark, Deutschland, Frankreich, Holland, Italien, Jugoslawien, Norwegen, Schweden und die Schweiz im Verhältnis ihres Volkseinkommens.

Eine Reihe wissenschaftlich-technischer, bedeutungsvoller Einzelfragen auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens behandelt eine soeben erschienene Blattfolge des Dechema-Erfahrungsaustausches (22 Blätter, A 4) herausgegeben von der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main 13, Postfach. Die Themen dieser neuen Blattfolge betreffen folgende Gebiete: Fluorkohlenstoffverbindungen als Dichtungsmittel – Chlor-beständige Membranen – Werkstoffe für tiefe Temperaturen – Werkstoffe für große Säurebehälter – Werkstoffe für Bromoformanlagen –

Filtration von Harzen und Pechen – Filtration hochviskoser Flüssigkeiten – Kleinstes Schüttgewicht bei Feinstvermahlung – Abscheidung von Harzölen aus Schwarzlauge – Wasser-abstoßende Deckschichten für Ziegel. Diese Themen, die für weite Kreise der chemischen Technik, des Apparatebaues und der Verfahrenstechnik von großer Bedeutung sind, wurden anhand präziser Fragen im Dechema-Erfahrungsaustausch diskutiert. Das Ergebnis der Diskussion, das nunmehr veröffentlicht wird, muß als sehr befriedigend angesehen werden. Jede dieser Fragen ist für sich getrennt behandelt. Zu jeder Frage wird eingangs ein zusammenfassendes Ergebnis mitgeteilt. Im Anschluß daran werden dann die einzelnen Erfahrungen, die die Grundlage des zusammenfassenden Ergebnisses bilden, wiedergegeben. Es ist bemerkenswert, daß schwierige Fragen in so einfacher Weise gelöst werden können, indem zugängliches, aber verstreutes Erfahrungsgut durch die Initiative der Dechema gesammelt und systematisch geordnet wird. Diese seit zwei Jahren mit wachsendem Erfolg begonnenen Arbeiten werden fortgesetzt. Es sind inzwischen 13 weitere Einzelfragen den Teilnehmern am Dechema-Erfahrungsaustausch vorgelegt worden. Die Teilnahme ist Mitgliedern und Nichtmitgliedern der Dechema des In- und Auslandes möglich. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die zuletzt genannte Frage «Wasserabstoßende Deckschichten für Ziegel» von einem Interessenten aus Australien dem Dechema-Erfahrungsaustausch gestellt wurde. Den Fachleuten des chemischen Apparatewesens und der Verfahrenstechnik kann nur empfohlen werden, dieser nützlichen Arbeit ihre Aufmerksamkeit zu widmen.

Die Tätigkeitsberichte der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen (28 Seiten, A 4), vermitteln ein anschauliches Bild über die Arbeiten zur Förderung des chemischen Apparatewesens und der Verfahrenstechnik dieses gemeinnützigen wissenschaftlich-technischen Vereins. Ein Verzeichnis der von der Dechema bearbeiteten Normblätter, das für alle Chemiker, Ingenieure und Chemie-Ingenieure von größtem Interesse ist, beschließt die Berichte. Das Heft ist kostenlos erhältlich (soweit die Auflage reicht) bei Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Frankfurt am Main-W 13, Postfach.

Fédération Européenne du Génie Chimique Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen

An der konstituierenden Sitzung in Paris vom 20. Juni 1953 wurde das folgende Reglement, das hier nur auszugsweise wiedergegeben wird, genehmigt:

I. Name

Der Zusammenschluß trägt den Namen: (französisch und deutsch: siehe oben) European Federation of Chemical Engineering – Federazione Europea dell'Ingegneria Chimica. Sie hat den Charakter eines losen, freiwilligen Zusammenschlusses auf gemeinnütziger Grundlage.

II. Ziel

Es ist das Ziel der Föderation, die europäische Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens, welches das chemische Apparatewesen, die chemische Verfahrenstechnik, die Werkstoffe und die Grundoperationen umfaßt, auf gemeinnütziger Grundlage zu fördern.

III. Mitglieder

Mitglieder der Föderation können nur gemeinnützige technisch-wissenschaftliche Vereinigungen werden, deren Tätigkeit sich ganz oder teilweise auf das Chemie-Ingenieur-Wesen erstreckt.

IV. Sekretariate

1. Die Dechema . . . in Frankfurt am Main und die «Société de Chimie Industrielle» in Paris haben es übernommen, das Generalsekretariat an ihrem jeweiligen Sitz, d. h. in Frankfurt am Main im Dechema-Haus bzw. in Paris im «Maison de la Chimie», einzurichten.

2. Die Einrichtung weiterer Sekretariate zur Durchführung besonderer Aufgaben in verschiedenen Ländern, die in der Föderation vertreten sind, ist im Bedarfsfalle vorgesehen.

V. Beiträge

1. Ein Jahresbeitrag wird von den Mitgliedern nicht erhoben.
2. Die Verwaltungskosten der Sekretariate gehen zu Lasten der Vereinigungen, bei denen sie errichtet werden. Die Mitgliedsvereine der Föderation sind weder verantwortlich für die Aufwendungen der Generalsekretariate und der übrigen Sekretariate noch für die Verpflichtungen, welche diese übernehmen.

VI. Arbeitsmittel

Die Föderation sucht ihr Ziel zu erreichen u. a. durch:

1. Veranstaltung gemeinsamer europäischer Tagungen zur Behandlung allgemeiner Themen.

2. Veranstaltung von Arbeitstagen zur Diskussion bestimmter Probleme.

3. Einsetzen von Ausschüssen zur Bearbeitung besonderer Fragen.

7. Förderung der Dokumentation mit dem Ziel, die Literatur über das Chemie-Ingenieur-Wesen leichter zugänglich zu machen.

VII. Verwaltung

1. Vorstand: a) Die Verwaltung der Föderation erfolgt durch den Vorstand, der gebildet wird aus den Vorsitzenden oder deren Beauftragten der der Föderation angehörenden Vereine. - d) Die Verhandlungssprachen sind Französisch, Deutsch, Englisch und Italienisch.

2. Direktionskomitee: a) Die Durchführung der Aufgaben überträgt der Vorstand einem ständigen Direktionskomitee, welches aus mindestens vier und höchstens sechs Mitgliedern besteht, die der Vorstand innerhalb oder außerhalb seiner Mitglieder wählt und die verschiedenen Ländern angehören. - d) Das Direktionskomitee wählt seinen Vorsitzenden anlässlich jeder Sitzung . . .

VIII. Arbeitsausschüsse

2. Das Direktionskomitee unterbreitet dem Vorstand Vorschläge, welche Aufgaben und Ziel des Ausschusses, Namen des Vorsitzenden und der Mitglieder enthalten. Nach Möglichkeit sollen die Mitglieder jedes Arbeitsausschusses verschiedenen Ländern angehören.

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Schweizerisches Chemiker-Register

Die hierfür eingesetzte Spezialkommission hat am 13. Juni 1953 in Zürich unter dem Vorsitz von Herrn Dr. A. FERRERO, dem Präsidenten der Schweizerischen Chemiker-Kammer, den von der Geschäftsstelle vorgelegten Entwurf zu einem *Reglement* für das Schweizerische Chemiker-Register durchberaten und zuhanden der Schweizerischen Chemiker-Kammer bereinigt.

Die Schweizerische Chemiker-Kammer, deren Mitglieder den Entwurf inzwischen zugestellt erhalten haben, wird zur Beratung und Beschlußfassung über den Entwurf zu einer Plenarsitzung auf Samstag, den 12. September 1953, eingeladen werden.

Fédération Européenne du Génie Chimique

Die Gründungsurkunden der «Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen» wurden am 20. Juni 1953 in Paris im «Maison de la Chimie», im Namen von etwa zwanzig europäischen Verbänden, feierlich unterzeichnet. Die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, der Schweizerische Ingenieur- und Architektenverein und der Schweizerische Chemiker-Verband waren vertreten.

Als Mitglieder des Direktionskomitees wurden gewählt: M. J. GÉRARD (Frankreich), Dr. H. BRETSCHNEIDER (Deutschland), Dr. F. A. FREETH (England) und Ober-Ing. H. C. EGLOFF (SIA, Schweiz).

Ein Auszug des Reglements findet man in dieser Nummer in der Rubrik «Chronik».

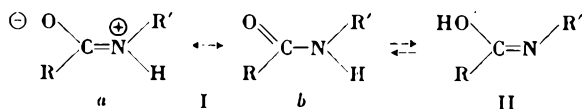
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 20. Mai 1953

C. A. GRON (Basel), *Die Struktur und Tautomerie einiger neuer Heterozyklen. Zur Kenntnis der Amid-Iminol-Tautomerie*

Die Tautomerie N-unsubstituierter bzw. einfach substituierter Säureamide gemäß $I \rightleftharpoons II$ stellt immer noch eine unstrittene Frage dar. Wenn auch die Mehrzahl der physikalischen Untersuchungsmethoden für das Vorliegen der mesomeren Amidform Ia $\leftrightarrow$ Ib sprechen, so ist dies nur in sehr wenigen Fällen eindeutig bewiesen.



Andererseits schlossen HANTZSCH¹ und RAMART-LUCAS² aus den Ultravioletspektren auf das alleinige Vorliegen der Iminolform II, während VON AUWERS³ echte Tautomerie annahm, wobei die eine oder andere Form vorherrschen könne.

Die eingehende Untersuchung folgender Ringsysteme zeigt, daß in allen Fällen die mesomere Amidstruktur gemäß $Ia \leftrightarrow Ib$ vorliegt. Sie zeigt auch, weshalb den Argumenten obiger Autoren keine Beweiskraft zukommt.

In den α -Pyrrolonen vom Typus III liegen echte, zyklische Säureamide vor, was aus den Reaktionen und UV-Spektren N-substituierter (III, R = Alkyl) und N-unsubstituierter (III, R = H) Derivate hervorgeht⁴. Derivate der enolisierten Form

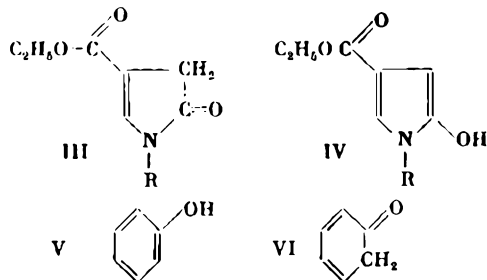
¹ A. HANTZSCH, Ber. deutsch. chem. Ges., 64, 661 (1931).

² Mme RAMART-LUCAS, Bull. Soc. Chim. France 4, 478 (1937).

³ K. VON AUWERS, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 964 (1937).

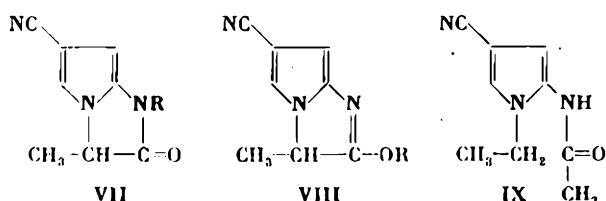
⁴ C. A. GROB und P. ANKL, *Helv. Chim. Acta* 32, 2010, 2023 (1949)

IV, welche echte Pyrrole darstellen, können aber unter geeigneten Bedingungen erhalten werden.



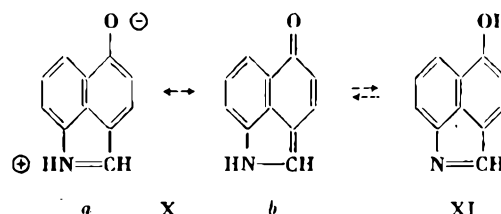
Im Gegensatz also zur Benzolreihe, in welcher das Phenol (V) bei weitem stabiler ist als das Cyclohexadienon (VI), reicht die Resonanzenergie des Pyrrolringes nicht aus, um die Enolisierung der Ketogruppe eines α -Pyrrolons zu erzwingen. Der ausschlaggebende Faktor ist zweifellos die beträchtliche Resonanzenergie der mesomeren Amidgruppe.

Das Imidazo-[1,2-a]-pyrrol-System VII ist ebenfalls zur Untersuchung der Tautomeriefähigkeit der Amidgruppe gemäß VII $\leftrightarrow$ VIII (R = H) geeignet. Auch hier weisen chemische Befunde sowie die Ultraviolett- und Infrarotspektren auf das praktisch alleinige Vorliegen der Amidform VII (R = H) hin⁶. Während die UV-Spektren von VII (R = H) und dessen N-Methyl-Derivat VII (R = CH₃) praktisch identisch sind, ist das Spektrum des Iminoäthers VIII (R = CH₂) deutlich verschieden.



⁶ C. A. GROB und P. ANKLII, *Helv. Chim. Acta* 33, 273 (1950).

Interessant ist das abweichende chemische und spektrale Verhalten der monocyklischen, aber sonst analog gebauten Verbindung IX. Wie an Kalottenmodellen ersichtlich, ist dies eine Äußerung der herabgesetzten Konjugation der Amidgruppe mit dem Pyrrolkern. Während die erzwungene Koplanarität beider Ringe in VII maximale Resonanz hervorruft, ist die Amidgruppe in IX aus sterischen Gründen um die C-N-Bindung zwischen Pyrrolkern und Amidgruppe verdreht, was die Konjugation stark dämpft. Dies demonstriert die Notwendigkeit, stereochemische Faktoren bei der Interpretation von Spektren zu berücksichtigen.



X und XI stellt ein Verbindungspaar dar, welches zueinander im Verhältnis einer vinyllogenen Amid-Iminol-Tautomerie steht. Die eingehende Untersuchung dieses Systems mit chemischen Mitteln und mittels der UV- und IR-Spektren hat ergeben, daß die vinyllogene Amidform X vorliegt⁶. Es ist dies ein Hinweis auf die größere Stabilität der mesomeren Amidstruktur X $\leftrightarrow$ XI in vinyllogenen Systemen.

Eine Überprüfung der Resultate der eingangs erwähnten Autoren zeigt, daß die dort untersuchten Amide nicht zur Entscheidung des Tautomerieproblems mittels der UV-Spektren geeignet sind. Die zum Vergleich herangezogenen disubstituierten Amide stellen Systeme mit sterischer Hinderung der Resonanz dar und weisen deshalb anomale UV-Spektren auf.

Autoreferat

⁶ C. A. GROB und B. HOFER, *Helv. Chim. Acta* 36, 847 (1953).

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensionen

Papierchromatographie. Von F. CRAMER. 2. Auflage. 136 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Gebunden DM 12.80. – Das Buch ist in zweiter, neubearbeiteter und wesentlich erweiterter Ausgabe wieder erschienen, nachdem die erste Auflage aus dem Jahre 1951 (vgl. *Chimia* 6, 72, 1952) bald vergriffen war. Die Papierchromatographie findet ständig neue Anwendungsmöglichkeiten, so daß eine Erweiterung der neuen Ausgabe sich aufdrängte. Das Buch soll vor allem eine Anleitung für die Laborarbeit sein. Dieses Ziel zu erreichen, ist dem Verfasser vorzüglich gelungen. Die neue Ausgabe ist mit vielen bewährten praktischen Ratschlägen bereichert. Eine Arbeitsschablone zum leichten Ermitteln der R_F -Werte und ein Diagramm zur Bestimmung der Aminosäure in Chromatogrammen werden zum Buch geliefert. Im Abschnitt über die Methodik ist die einfache Rundfiltertechnik und die Säulenchromatographie mit Papierpulver eingehend beschrieben. Die Kapitel über die Anwendung der Papierchromatographie zur Trennung von Peptiden, Sterinen und Nucleinsäuren sind mit den neueren Arbeiten ergänzt, u. a. dem Verfahren zur Bestimmung der endständigen Aminosäuren in Peptiden und Proteinen. Das Büchlein ist eine ausgezeichnete Anleitung für die analytische Trennung der verschiedensten Gemische mittels Papierchromatographie. Es enthält ein reichhaltiges Verzeichnis der wichtigsten Literatur zur Papierchromatographie.

P. v. TAVEL

Emulsionen. Von E. MANEGOLD. 326 Seiten. Verlag Straßensbau, Chemie und Technik, Heidelberg 1952. Gebunden DM 52.–. – Das erste Drittel des Buches dient der allgemeinen Kennzeichnung der Emulsionen. Nach der Umschreibung der kolloidkundlichen Begriffe werden die Bildung der Emulsionen und ihre Typen behandelt. Es folgen die Wirkungsweise von Emulgatoren, Schutzstoffen, Stabilisatoren und ihr Einfluß auf die Eigenschaften der Emulsionen. Die theoretischen Betrachtungen werden an Beispielen illustriert, oft an der Milch, der idealen natürlichen Emulsion. Weitere Abschnitte befassen sich mit den Zustandsänderungen und der praktischen Herstellung von Emulsionen. Der spezielle Teil behandelt die wichtigsten natürlichen (Milch, Latex) und die technisch wichtigsten Emulsionen. Die Lackemulsionen sind ihrer praktischen Bedeutung wegen eingehend beschrieben. Die Verfahren zur Zerstörung von Emulsionen werden an den Beispielen Wasser in Rohöl und Öl in Kondenswasser besprochen. Den Abschluß des Buches bildet ein Kapitel über freie und erzwungene Schwebung, wo die Verwandtschaft der Emulsionen zu andern Kolloidsystemen gezeigt wird. Der Band enthält Literatur-, Namen- und Sachregister. Die Monographie ist jedem zu empfehlen, der sich mit Emulsionen befassen muß. Sie vermittelt eine einheitliche Betrachtungsweise der zahlreichen, verschiedenartigen Erscheinungen an Emulsionen und bietet dem Praktiker viel Anregung.

P. v. TAVEL

Schaum. Von E. MANEGOLD. 512 Seiten. Verlag Straßenbau, Chemie und Technik, Heidelberg 1952. Gebunden DM 64.-. – Schaum bietet dem Chemiker und Physiker nicht nur manche reizvolle wissenschaftliche Probleme, sondern auch Anwendungsmöglichkeiten, die man erst im letzten Jahrzehnt auszunützen begonnen hat. Es sei nur an die Schaumfeuerlöscher und porösen Werkstoffe erinnert. Die Monographie vermittelt eine klare Darstellung der physikalisch-chemischen Grundlagen der Bildung und Eigenschaften der Schäume. Der «allgemeine Überblick über das Gebiet» beschreibt zunächst die Struktur der Flüssigkeitslamellen und anschließend die verschiedenen Schaumtypen, Kugel- und Polyederschaum, dann die Wandlung von Lamellen- zum Folienschaum, den Übergang von flüssigen zu festen Trennwänden zwischen den einzelnen Gasblasen. Der Abschnitt enthält eine Zusammenstellung der schaumbildenden Präparate des Handels. Das zweite Kapitel dient der Charakterisierung und Bestimmung des Schaumvermögens und der Schaumbeständigkeit sowie der Struktur schaumfähiger Lösungen. Im dritten Kapitel werden die besonderen Eigenschaften von Lamellen, Blasen und Schäumen besprochen: die Austrocknung, die mechanischen Eigenschaften, Durchdringlichkeit für Gase, elektrische und Wärmeleitfähigkeit. Das letzte, umfangreichste Kapitel behandelt die technisch wichtige Schaumzeugung, Schaumverwendung und Schaumzerstörung. Eingehend ist die Anwendung von Schaum zur Feuerlöschung beschrieben und die dazu erforderlichen Geräte. Die Schaumfähigkeit von Waschmitteln hat für Waschprozesse nicht so große Bedeutung, wie oft angenommen wird. Interessante Möglichkeiten eröffnen sich mit Schaumwerkstoffen (Schwammgummi- und Kunststoffe, schwammige Betone). Die Schaumzerstörung wird im letzten Abschnitt besprochen. Das Buch ist reich illustriert und enthält zahlreiche schematische Darstellungen sowie ein Literatur-, Sach- und Namenregister. Es bietet einen vorzüglichen Überblick über die Physik und Chemie der Schäume und ist ein wertvolles Nachschlagewerk über alle praktischen Probleme, die mit Schaum zusammenhängen. P. v. TAVEL.

Synthetic Organic Chemistry. Von R.B. WAGNER und H.D. ZOOK. XII + 887 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, London 1953. Gebunden \$ 11.50. – In diesem Werk unternehmen die aus Hochschule und Industrie stammenden Autoren den Versuch, die zur Herstellung von mono- und bifunktionellen organischen Verbindungen gebräuchlichen Methoden in einem Band zusammenzufassen. Die 39 Kapitel befassen sich mit der Synthese von Kohlenwasserstoffen, Olefinen, Oxyverbindungen, Carbonsäuren und ihren Derivaten usw. Jedem Kapitel sind Tabellen beigelegt, die zusätzliche Literaturhinweise und physikalische Daten für einfachere, oft als Ausgangsmaterialien verwendete Verbindungen enthalten. Die sehr zahlreichen Literaturzitate sind den wichtigsten europäischen und amerikanischen organischen Fachzeitschriften der Jahre 1919–1950 entnommen. Leider fehlt ein Anhang, der die Jahre 1951 und 1952 berücksichtigt. Zusammenfassende Referate über bestimmte Reaktionen sind, soweit

sie existieren, aufgeführt. Etwa zwei Drittel aller Zitate entstammen allerdings amerikanischen Zeitschriften! – Das Buch ist durchsichtig aufgebaut, der Text ist konzentriert, dazu klar und kritisch abgefaßt. Strukturformeln sind nur soweit angegeben, als sie für das Verständnis nötig sind; Arbeitsvorschriften sind nicht aufgenommen. Trotz des etwas knapp ausgefallenen Sachregisters findet man sich gut zurecht. – Das Werk, das etwa einen komprimierten «Houben-Weyl» darstellt, hat allerdings auch deutliche Lücken. Nur wenige Beispiele seien genannt: Bei den Olefin-Darstellungsmethoden bleibt die thermische Zersetzung der Aminoxyde unerwähnt, bei den Kohlenwasserstoffen vermißt man Hinweise auf die LiAlH_4 -Reduktion der Tosylate, und vergeblich wird man nach der Prévost-Methode zur Gewinnung von Glykolen suchen. – Die äußere Ausstattung des Buches ist gut. Trotz gewisser Mängel kann das Werk als moderne, umfassende Sammlung organischer Methoden zur Anschaffung empfohlen werden.

H. SCHMID

Lehrbuch der chemischen Technologie. Von OST-RASSOW. 25. Auflage. XV + 1259 Seiten. Verlag J.A. Barth, Leipzig 1953. Gebunden DM 29.70. – Mit freudiger Erwartung hatten wir die Jubiläumsauflage des von HERMANN OST 1890 erstmalig herausgegebenen und seit 1932 von BERTHOLD RASSOW betreuten Buches zur Besprechung angefordert. Wer zufällig zuerst den Abschnitt «Zuckerindustrie» aufschlägt, der 43 Seiten umfaßt, bekommt den Eindruck großer Ausführlichkeit. Groß ist dann aber die Enttäuschung, wenn man feststellt, daß beispielsweise die Acetylenchemie nur eine Seite und eine Tabelle («Acetylenstammbaum»), die Arzneimittel drei Seiten und die Kunststoffe acht Seiten und eine Tabelle umfassen. Vor lauter alten Riesengeschwüren scheinen in diesem Werk heute neue Knospen nur noch mühsam aufblühen zu können. Auffallend ist auch, daß die an der Dechema im Vorjahr besprochenen Neuerungen kaum Berücksichtigung fanden. Trotz des enorm vielen Materials, über welches ein 55 Seiten umfassendes Verzeichnis Auskunft gibt, möchte ich doch bezweifeln, daß an einer schweizerischen Hochschule der Student mit dem hier angesammelten Wissen die Prüfung in technischer Chemie bestehen würde. Das sollte aber doch schließlich der Hauptzweck eines «Lehrbuches» sein! CH. SCHWEIZER

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

General Biochemistry. Von J. S. FRUTON und S. SIMMONDS. XII + 940 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 10.00.

Die Seifenfabrikation. 3. Auflage. Von K. BRAUN/Th. KLUG. 116 Seiten. Sammlung Göschen, Band 336. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1953. Broschiert DM 2.40.

Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 10. Von R. E. KIRK und D. F. OTTMER. XVI + 976 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 30.00.

Extraits Referate Relazioni

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

Allgemeine anorganische Industrien Industries minérales générales

661.2... **Die Technik des Wirbelschicht-Röstverfahrens.** W. PFANNMÜLLER, Dechema-Monographien 21, 300–18 (1953). – Für die Gewinnung von Schwefeldioxyd in der Schwefelsäure-

industrie weist das Wirbelschicht-Röstverfahren eine ganz außerordentliche Leistungsfähigkeit auf. Ein Schacht mit einem Rost, einem Eintrag für das schwefelhaltige Rohmaterial und einem Austrag für den Abbrand bildet die ganze benötigte Apparatur, in welche von unten Luft eingeblasen und oben das Röstgas abgenommen wird. Es wird damit hauptsächlich Platz und Material gespart. C. S.

663.63... *Die Wasseraufbereitung nach dem Phosphatimpfverfahren.* C. RIESS, Mitt. chem. Forsch.-Inst. Wirtsch. Österr. 7, 1-6 (1953). – Es ist bekannt, daß die polymeren oder kondensierten Phosphate im Gegensatz zu den Orthophosphaten mit den Härtebildnern des Wassers lösliche Komplexverbindungen eingehen und dadurch ihre Ausscheidung als Carbonate, Hydroxyde, Seifen oder andere schwerlösliche Verbindungen zu verhindern vermögen. Die hierfür erforderlichen Phosphatmengen sind bei den üblichen Verfahren der Härte des Wassers annähernd proportional. Im Gegensatz hierzu sind beim Phosphatimpfverfahren (engl. «Treshold Treatment» = «Schwellenbehandlung») nur Konzentrationen notwendig, die um etwa drei Zehnerpotenzen niedriger liegen und somit in keinem stöchiometrischen Verhältnis zu den vorhandenen Härtebildnern stehen. Sie verhindern zwar nicht die Bildung von Calciumcarbonat, hemmen aber das Anwachsen der Teilchen bis zu kolloiden oder makroskopischen Dimensionen. Dieses Verfahren beschränkt sich allerdings auf die Verhinderung der Abscheidung von Calciumcarbonat beim Erwärmen des Wassers oder beim Entzug der Kohlensäure. Es ist ferner durch die Härte des Wassers (nicht über 33°d) und durch die Temperatur (unter 100°C) in seiner Anwendung beschränkt. Es hat sich aber zur Verhütung von Steinbildung und Inkrustationen in allen Fällen bewährt, in denen das Wasser nicht bis zum Sieden erhitzt zu werden braucht. C. S.

667.6/8... *Geschichte der wasser verdünnten Farben.* II. A. SCHOLZ, Ind. Eng. Chem. 45, 710-1 (1953). – Die neueste Entwicklung auf dem Gebiet der wasser verdünnten Farben stellen die Emulsionsfarben, die sogenannten Farben auf Latex- oder Kautschukbasis, dar. Als Bindemittel werden hier Mischpolymere und Polymere von Butadien, Styrol, Vinylvinyliden und andere Chemikalien verwendet. Diese Produkte besitzen Eigenschaften, die von keinen anderen Innenanstrichmitteln erreicht werden, weshalb seit ihrer Einführung nach dem letzten Weltkrieg ihr Verbrauch in beträchtlichem Ausmaß angestiegen ist. C. S.

667.6/8... *Emulsionspolymere für Farben.* H. NAIDUS, Ind. Eng. Chem. 45, 712-7 (1953). – Die Teilchengröße ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Scheuerfestigkeit, den Glanz und die Zugfestigkeit der mit den Emulsionsfarben erhaltenen polymeren Filme. C. S.

667.6/8... *Pigmentation der Latexfarben.* L. A. MELSHEIMER und W. H. HOBACK, Ind. Eng. Chem. 45, 717-25 (1953). – Die in den Latexwasserfarben verwendeten Pigmente müssen eine gute Wasser- und Alkalibeständigkeit, chemische Beständigkeit gegen Schutzkolloide und Emulgierungsmittel sowie die Fähigkeit besitzen, sich in wässrigem Milieu gut dispergieren zu lassen. Die Trägerbestandteile der wässrigen Emulsionen mit den niedrigsten Absorptionswerten ergeben die besten Pigmentdispersionen und die größte Farbwirkung. Casein ist ein ausgezeichnetes Dispergierungsmittel für Verdünnern, anorganische Pigmente und organische Tönungspigmente. Es verbessert die Dispersionseigenschaften der Wasserphase und scheint sowohl als Schutzkolloid als auch als Stabilisierungsmittel und als Verdickungsmittel zu wirken. C. S.

667.6/8... *Viskositätsstabilität der Latexfarben. Einfluß unhydrolysierten Sojabohnenproteine.* D. A. BIXLER, Ind. Eng. Chem. 45, 739-42 (1953). – Proteinverdickungsmittel ergeben mit Latexfarben im allgemeinen bessere Streichfähigkeiten und einen gleichmäßigeren Anstrich als Nichtproteinverdickungsmittel. C. S.

667.6/8... *Gefrier-Tau-Studien an Latexfarbenpolymeren.* F. A. DIGIOIA und R. E. NELSON, Ind. Eng. Chem. 45, 745-8 (1953). – Gefrierstabilität kann den Latexfarben durch geeigneten pH und geeignete Pigmentdispersion, durch Verwendung voremulsionierter Öle oder Alkylphasen, genügender

Schutzkolloide und einem Minimum von Entschäumungsmitteln sowie durch Nichtverwendung von wasserlöslichen Pigmenten mit polyvalenten Metallionen erzielt werden. C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Raffinal, seine Herstellung und Verwendung.* H. BETTLER, Aluminium Suisse 3, 51-4 (1953). – Raffinal ist, wie sein Name schon verrät, ein hochfeines Aluminium mit einer Reinheit von 99,99 % und darüber. Es wird hergestellt nach einer Weiterentwicklung der Dreischichtenelektrolyse von G. A. BETTS. Die unterste Schicht, die Anodenschicht der Raffinationszelle, besteht aus Al-Schwermetalllegierungen, die Trennschicht (Elektrolyt) ist aus Alkali- und Erdalkalifluoriden zusammengesetzt und in der obersten Schicht (Kathode) wird beim Stromdurchtritt das Raffinal abgeschieden. Die angereicherten Verunreinigungen werden durch Auskristallisieren im Vorherd entfernt. Durch Zulegieren von Mg zum Raffinal erhält man die Al-Mg-Legierungen Reflectal, die Festigkeiten bis zu 30 kg/mm² erreichen und die Korrosionsbeständigkeit, die günstige Glanz- und anodische Oxydierbarkeit sowie das ausgezeichnete Reflexionsvermögen des Raffinals besitzen. Raffinal und Reflectal eignen sich besonders für dekorative Zwecke, im chemischen Apparatebau, für Reflektoren, optische und physikalische Instrumente, als Folien für Elektrolytkondensatoren und in Kombination mit der Glanzoxydation für Schmuckgegenstände. H. KELLER

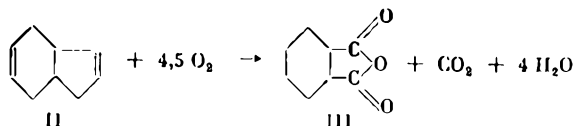
669.71... *Aluminothermisches Schweißen von Aluminiumkabeln.* J. BOLLINGER, Aluminium Suisse 3, 62-5 (1953). – Es wird ein neues Verfahren zum Verschweißen von unterirdisch verlegten und isolierten Al-Kabeln beschrieben. Die zu verbindenden Leiterenden werden von der Isolation befreit, in die Eisenblechkokille einer Aluthermpatrone gesteckt und durch die Alutherminischung aufgeschmolzen. Gleichzeitig wird durch einen Rein-Al-Rundstab Metall zugeführt, das sich mit den geschmolzenen Leiterenden vereinigt und die Oxydhäute aus der Schweißzone befördert. Die Leitfähigkeit des Kabels wird durch die Schweißstelle nicht beeinträchtigt, da ein homogener Gußblock entsteht. Eine Beschädigung der Isolation durch Überhitzung wird durch Anbringen von Kühlbacken vermieden. Nach demselben Prinzip lassen sich auch Abzweigungen herstellen. H. KELLER

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

661.724... *Dehydration von Äthylalkohol über Tonerde.* H. FEILCHENFELD, Ind. Eng. Chem. 45, 855-7 (1953). – Diäthyläther wird durch Dehydration von Äthylalkohol in Dampfphase über γ-Tonerde in reinerer Form erhalten als nach dem üblichen Verfahren mit Schwefelsäure. C. S.

661.726... *Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxyd.* SIEN-WU WAN, Ind. Eng. Chem. 45, 234-8 (1953). – Äthylenoxyd $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH}_2$ hat viele Möglichkeiten als organisches Zwischenprodukt. Von den beiden für die Technik vorgeschlagenen Herstellungsverfahren arbeitet das eine über Äthylenchlorhydrin als Zwischenprodukt, während das andere in der Oxydation von Äthylen mit Luft über einem Silberkatalysator besteht. Durch Sauerstoffzusatz kann dieses Verfahren bedeutend verbessert werden. C. S.

661.73... *Identifikation und Dampfphaseoxydation von 0,3,4-Bicyclononadien.* F. T. WADSWORTH u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 217-21 (1953). – Das im stark ungesättigten flüssigen Rückstand des Propankrackens vorkommende 0,3,4-Bicyclononadien (I), dessen Ringsystem frei von aromatischen Ringen ist, kann leicht in Phtalsäureanhydrid (II) übergeführt werden, wenn man es mit Luft über einem Vanadiumpentoxydkatalysator oxydiert:



Die Ausbeuten sind den mit Naphtalin erhaltenen vergleichbar.

C. S.

662.7... *Pyrolyse comparée du bois, de la cellulose, de la lignine et des houilles. II. Du bois à la houille.* A. GILLET et J. URLINGS, *Chim. et Ind.* 68, 55 (1952). – Les réactions chimiques qui se produisent dans la couche de houille au cours des âges géologiques, dont une houille jeune est le siège durant quelques minutes de la pyrolyse au-dessus de 400° et qui ont lieu pendant la pyrolyse du bois sont essentiellement les mêmes, mais avec une restriction importante que l'oxygène s'élimine beaucoup plus lentement au cours de l'évolution géologique du bois que lors de la pyrolyse rapide dans une atmosphère d'azote. En même temps, il est parti avec l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène et dans le rapport d'un «CO hydraté» (acide formique?) et d'un CO₂. La structure hydrocarbonée d'une houille en C₂₈, par exemple, proviendrait de celle d'un bois en C₅₆, c'est-à-dire d'un groupement constitué par deux motifs de lignine en C₁₀, deux motifs double de cellulose en C₁₂ et par des composés C₆H₁₀O₅ (?) (hémicelluloses, etc.) Chacune des deux substances, lignine et cellulose, intervient pour moitié dans la composition de la houille, ou tout au moins de son demi-coke à 360°. Les hémicelluloses disparaîtraient entièrement aussi bien dans le charbon de 360° que dans le semi-coke de la même température ou, ce qui revient au même, dans la houille crue d'âge tel qu'elle fond à cette température.

C.S.

665.1/3... *Filtrations-Extraktion von Baumwollsaamen.* E. L. D'AQUIN u. a., *Ind. Eng. Chem.* 45, 247–54 (1953). – Ein sehr einfach zu handhabendes Extraktionsverfahren soll das Filtrations-Extraktions-Verfahren sein. Bei diesem werden die leicht vorgekochten Samenfloeken mit Hexan angefeuchtet und dann das Gemisch in einem horizontalen Vakuumfilter getrennt. Das Filter wird sodann durch Waschen im Gegenstrom gereinigt. Das Verfahren soll sich auch für mittlere und kleine Betriebe eignen.

C. S.

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

677.3/44... *Einfluß der Düngung auf die Beschaffenheit der Wolle.* *Times Rev. Ind.* 66 (Mai 1953). – Neuerdings hat man in Australien dem Einfluß der Ernährung der Schafe auf die Qualität der Wolle vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt. Vorläufig konnte festgestellt werden, daß die Abwesenheit gewisser Mineralstoffe im Boden einen ungünstigen Einfluß auf die Beschaffenheit der Wolle haben kann. Durch Düngung des Bodens mit Spuren von Kupfersulfat kann die Kräuselung der Wolle bedeutend verbessert werden.

C. S.

677.47... *Anwendungen von Terylen.* V. E. YARLEY, *Times Rev. Ind.* 64 (Mai 1953). – Die Glykolterephthalatfaser (engl. «Terylene», amer. «Dacron») gelangt in zwei Formen in den Handel, nämlich als Garnfaden, dessen Aussehen und Verhalten denen von Seide und Nylon ähnlich sind, sowie als Stapelfaser, dessen Aussehen und Verhalten eher denen der Wolle gleichen. Die Garnfaden sind stark, lassen sich sehr wenig strecken, widerstehen der Abreibung und absorbieren wenig Wasser. Aus ihnen hergestellte Kleidungsstücke zeichnen sich durch lange Tragbarkeit, leichte Waschbarkeit, schnelles Trocknungsvermögen aus und benötigen nur wenig Bügeln. In seiner Stapelfaserform ist Terylen abstoßend und gestattet die Herstellung von Socken, Strickwaren und Anzügen, welche gut aussehen, bequem, waschbar, vollständig schrumpffrei, schnell trocknend und beinahe knitterfrei sind.

Glykolterephthalat besitzt aber auch große Möglichkeiten außerhalb des Textilgebietes. So wurde bereits in Versuchsquantitäten ein Film mit so bemerkenswerten physikalischen Eigenschaften hergestellt, die vielseitige Anwendungsmöglichkeiten zu versprechen scheinen.

C. S.

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

678... *Hochwertiger Kautschuk durch Entharzen von Guayul mit Aceton.* F. E. CLARK u. a., *Ind. Eng. Chem.* 45, 572–6 (1953). – Durch Behandeln des Guayulkautschuks in Wurmform mit warmem Aceton im Gegenstrom kann man die Harzverunreinigungen entfernen und so einen Kautschuk von außergewöhnlich guten physikalischen Eigenschaften erhalten, der sich auf der Straße dem Heveakautschuk als gleichwertig erweist.

C. S.

678... *Studien über die gelbe Fraktion des Latex.* G. E. VAN GILS, *Ind. Eng. Chem.* 45, 452–4 (1953). – Frischer Hevealatex besteht nicht nur aus einer Emulsion feinsten Kautschukteilchen in Wasser («Serum»), sondern enthält auch beträchtliche Mengen eines gelartigen Bestandteiles, der eine besondere Phase der Kautschukdispersion darstellt. Diese Bestandteile wurden wegen ihrer gelben Farbe Lutoide genannt. Die Abscheidung der Lutoide erfolgt vor der Koagulation entweder durch Hinzufügen von Salz zum Latex, bevor man ihn verdünnt und ansäuert, oder durch Behandlung des Latex mit Salzen und 0,1 % Formaldehyd und Absetzenlassen der schwereren Lutoide. Man erhält so einen weißen Kautschuk, wie er z. B. für die Herstellung von «Sohlenkrep» erwünscht ist.

C. S.

679.56/57... *Glasartige Polyester.* E. E. MCSWEENEY, *Chem. Eng. News* 31, 37 (1953). – Glasartige Polyester dienen neuestens zur Herstellung von Autokarosserien und von Tankwagen; im zweiten Falle spielt neben dem geringen Gewicht vor allem auch die Widerstandsfähigkeit gegen korrodierend wirkende Chemikalien eine Rolle.

C. S.

679.56/57... *Polyäthylenterephthalat-Folien.* E. E. MCSWEENEY, *Chem. Eng. News* 31, 38 (1953). – Neben seiner Verwendung als Faser wird neuerdings das «Mylar» (DK 677.47), das Polyäthylenterephthalat in seiner orientierten kristallinen Form, auch auf Folien verarbeitet. Ihre wichtigste Anwendung dürfte auf elektrischem Gebiet liegen, wo neben ausgezeichneten isolierenden Eigenschaften auch hohe Zähigkeit, Stabilität und Wasserbeständigkeit erforderlich sind. Die ausgezeichnete Klarheit und Dichtigkeit dieser Folien dürften sie auch ganz besonders für sturmfeste Fenster geeignet machen.

C. S.

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

663.2... *Quelques méthodes d'application des échangeurs d'ions en œnologie.* G. V. AUSTERWEIL, *Ind. Agric. Aliment.* 70, 197–207 (1953). – Le traitement bien étudié et soigneusement contrôlé des produits œnologiques (vins, moûts) par des échangeurs d'ions permet d'empêcher la formation du dépôt des tartres après fermentation en éliminant les ions potassium, ce qui permet une mise en bouteille relativement rapide; une élimination de toute cause pouvant engendrer la casse ferrique ou cuivrique; une stérilisation et une immunisation très poussée contre les maladies des vins (fleur, piqure, tourne, etc.) et par cela une meilleure tenue des vins, soit en fûts, soit en bouteilles; une amélioration très nette du goût et des qualités organoleptiques. L'application du procédé aux échangeurs d'ions pour les vins à l'avantage de ne rien ajouter aux produits traités; elle sert seulement à éliminer rapidement des produits indésirables (microbes, acide sulfureux), et surtout des produits qui s'élimineront ultérieurement par eux-mêmes, comme le tarte.

C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten April und Mai 1953 folgende Exportwerte zu verzeichnen:

Warengruppe	April 1953	Mai 1953
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogerie-waren	29370	25864
b) Chemikalien*	8842	7719
c) Farbwaren	19791	16302
d) Technische Fette, Öle usw.	1753	1250
Total	59756	51135
Zum Vergleich 1952	49190	54689

* ohne Zollpositionen 1084-7

Ende Juni 1953 laufen die Vereinbarungen über die Europäische Zahlungsunion ab. Die zuständigen Stellen innerhalb der Europäischen Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit haben aber in Aussicht genommen, die Union in ihrer heutigen Form nochmals um ein Jahr zu verlängern. Angesichts der günstigen Auswirkungen der Zahlungsunion auf das westeuropäische Wirtschaftsleben mußte sich dieser Entscheid aufdrängen. Die Union war allerdings nie als bleibende Institution gedacht, sondern nur als ein Mittel, das den Übergang von der starren Devisenbewirtschaftung mit ihren Kontingentierungsmaßnahmen zum liberalen Gütertausch zwischen den einzelnen Ländern erleichtern soll. Die Verhältnisse in verschiedenen Staaten sind aber heute noch derart, daß die europäische Wirtschaft auf das Hilfsmittel, wie es die EPU darstellt, vorläufig nicht verzichten kann, ohne wieder in das alte System des Bilateralismus zurückzufallen.

Für die schweizerische chemische Exportindustrie hat sich die Zahlungsunion allerdings nicht in dem Sinne ausgewirkt, daß der prozentuale Anteil des EPU-Raumes an der Gesamtchemieausfuhr unseres Landes wesentlich größer geworden wäre. Im Jahre 1947 gingen 57,5 % des Chemikalienexportes nach Ländern, die nun der Zahlungsunion angeschlossen sind. Von 1950 bis 1952 schwankte dieser Prozentsatz zwischen 58,5 und 58,9 %. Der Vorteil der EPU liegt für unsere Industrie somit in erster Linie darin, daß es ihr möglich war, die westeuropäischen Absatzgebiete, die in den Nachkriegsjahren – nicht zuletzt dank der Kredite, die die Schweiz verschiedenen Ländern gewährt hatte – aufgebaut und erweitert werden konnten, zu erhalten. Nach Erschöpfung dieser Kredite und nach dem Wegfall der Marshallplanhilfe hätte ohne Zahlungsunion sehr wahrscheinlich eine empfindliche Schrumpfung in Kauf genommen werden müssen.

Zu den ständigen Sorgenkindern der EPU gehörte bis vor kurzem Österreich, das seinen Liberalisierungspflichten bis anhin nie nachkommen konnte. Nun ist es diesem Lande in den letzten Monaten gelungen, seine finanzielle Lage weitgehend zu festigen, was auch darin zum Ausdruck kommt, daß Österreich von den Schuldnerstaaten zu den Gläubigerländern der EPU hinüberwechseln konnte. Österreich hat nun ja auch seinen künstlich hochgehaltenen Schillingkurs gesenkt und damit gleichzeitig verschiedene Maßnahmen, die den Export nach diesem Lande erschwerten, fallen gelassen. Die österreichische Regierung beabsichtigt im weiteren, vorerst 35 % des Importes zu liberalisieren. Zu den Produkten, die auf die Freiliste gesetzt werden sollen, gehören vor allem Farbstoffe und pharmazeutische Rohstoffe.

Durch Notenwechsel ist das mit Schweden im Jahr 1951 abgeschlossene Handelsabkommen bis zum 31. Mai 1954 verlängert worden, wobei die Warenliste für die nach wie vor kontingentierten Erzeugnisse der nochmals erweiterten schwedischen Freiliste angepaßt wurde. Von den chemischen Produkten sind nun nur noch die Textilhilfsmittel sowie Lacke und Firnisse nicht liberalisiert.

Von einem andern nordischen Staat, der allerdings der EPU nicht angehört, nämlich von Finnland, ist zurzeit leider wenig Erfreuliches zu berichten. Während mehreren Jahren hatte sich der Warenverkehr dank der großen schweizerischen Nachfrage nach finnischen Holzprodukten sehr erfreulich entwickelt. Seit längerer Zeit geht nun diese Nachfrage ständig zurück, weil die finnischen Erzeugnisse preislich nicht mehr konkurrenzfähig sind. Damit wird die Clearingalimentierung immer unbefriedigender, so daß sich Finnland gezwungen sah, die Erteilung von Importlizenzen für schweizerische Waren empfindlich einzuschränken. Im Verkehr mit Finnland zeigen sich wieder einmal besonders deutlich die Nachteile des Bilateralismus. Im bilateralen Verkehr müssen sich eben Ein- und Ausfuhr zwischen zwei bestimmten Ländern die Waage halten, während im multilateralen System der EPU der Ausgleich bis zu einem gewissen Grade zwischen einer Vielzahl von Staaten erfolgt, was den Warenverkehr wesentlich elastischer gestalten läßt.

Ende April 1953 wurde mit der Tschechoslowakei eine Vereinbarung getroffen, in der neue, für ein Jahr gültige Kontingentlisten festgelegt worden sind. Da die Entwicklung des Importes aus diesem Lande weiterhin rückläufig ist, mußten die schweizerischen Exportkontingente teilweise gekürzt werden. So haben insbesondere die Quoten für Farbstoffe, für Pharmazeutika und für natürlichen und künstlichen Leim Reduktionen erfahren.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

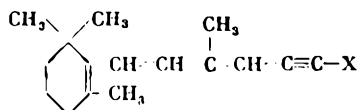
Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Vitamine und verwandte Stoffe

Research Corporation, New York:

HP 285943 (P 45). Vitamin A. Kondensation einer Verbindung der Formel



worin X z. B. –Mg-Halogen oder ein Alkalimetall bedeutet, mit einem organischen Ester des (β-Oxy-äthyl)-methyl-ketons, partielle Hydrierung der Dreifachbindung, Abspaltung von Wasser unter Bildung einer weiteren Doppelbindung, Verseifung der veresterten Oxygruppe.

American Cyanamid Company, New York:

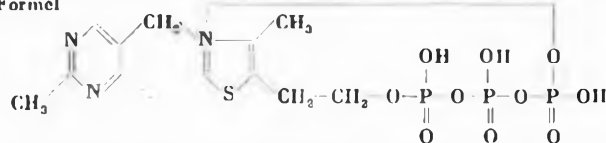
HP 285132 (P 46). Diäthylester der Folsäure. Man erhitzt ein N-[(2-Amino-4-oxo-6-pteridyl)-methyl]-pyridiniumhalogenid zusammen mit dem Diäthylester der p-Amino-benzoylglutaminsäure.

HP 285621 (P 48). Folsäure. Erhitzen der entsprechenden 2,4-Diamino-pteridyl-Verbindung (Folsäure: 2-Amino-4-oxo-) in alkalisch-wässriger Lösung.

HP 287714 (P 49). N_{10} -Nitroso-folsäure. Behandlung von Folsäure mit salpetriger Säure.

Usines Chimiques des Laboratoires Français, S.A., Paris:

HP 288587 (P 49). Triphosphorsäureester des Oxythiamins der Formel



Man führt das Dichlorhydrat des Oxythiamins in das Dipikrat über, setzt dieses mit Orthophosphorsäure um und bringt auf das gebildete Phosphat in geschmolzenem Zustand Phosphorsäureanhydrid zur Einwirkung.

N. V. Organon, Oss:

2. Steroide

HP 284068 (P 47). Nebennierenrinden-Hormone. Unter oxydativer Aufspaltung des Ringes E von Sarmientogenin und Sarmientocymarin. *Ciba Aktiengesellschaft, Basel:*

HP 284942 (49). Δ^4 -17 α -Methyl-3,20-diketo-pregnen (17 α -Methylprogesteron). Man läßt auf ein Δ^4 -3-Acyloxy-17 α -methyl-äthio-cholensäurehalogenid eine Methyl-Metall-Verbindung, z. B. ein Methylmagnesiumhalogenid, Dimethylcadmium oder Dimethylzink, einwirken, verseift die Acyloxygruppe in 3-Stellung und oxydiert.

HP 286673 (49). Δ^5 -3,21-Diacetoxy-pregnen-20-on-diäthyl-thioacetal. Behandlung von Δ^5 -3,21-Diacetoxy-pregnen-20-on mit Äthylmercaptan in Gegenwart eines sauren Katalysators.

HP 286674 (49). Δ^5 -3,21-Diacetoxy-pregnen-20-on-thio-enoläthyl-äther. Behandlung von Δ^5 -3,21-Diacetoxy-pregnen-20-on-diäthyl-thioacetal mit einem Mercaptide bildenden Schwermetallderivat.

HP 287389 (49). Δ^{17} -3 α -Acetoxy-12 α -tosyloxy-pregnen-21-al. Behandlung eines 3 α , 12 α , 20-Trioxo-21-aralkyliden-pregnuns (z. B. benzyliden-) mit Eisessig, Tosylierung der 12-Oxygruppe und Oxydation.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

HP 285626 (P 49). $\Delta^{1,3,5,3,17}$ -Dioxy-17-acetyl-östratrien. Man hydratisiert 17-Äthinyl-östradiol in Gegenwart des Quecksilbersalzes von p-Toluolsulfonamid und zersetzt die gebildete Komplexverbindung.

Synthex SA, Mexico:

HP 288585 (P 48). trans-17-Oxy-steroide. Reduktion von 17-Keto-steroiden mit Lithiumaluminiumhydrid.

3. Mittel gegen Infektionskrankheiten

a) Antibiotika

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

HP 285623 (49). «Pikromycin», Antibiotikum. Durch Kultivieren von *Streptomyces (Actinomyces) felleus*.

Eli Lilly & Co., Indianapolis:

HP 285942 (P 46). Thienyl-(2)-penicillin. Man kultiviert penicillin-erzeugende Mikroorganismen in Gegenwart einer den Thienylrest liefernden Substanz (z. B. N-Oxyäthyl-thienylacetamid).

HP 288885 (P 48). 2-Chlor-procain-Salz des Penicillins G.

Parke Davis & Co., Detroit:

HP 285947 (P 49). Auftrennung von racemischem threo-1-(4'-Nitro-phenyl)-2-dichloracetyl-amino-1,3-propandiol (d-Form = Chloramphenicol) in die optischen Isomeren. Man stellt die Monosuccinyl-Verbindung des Racemates her, überführt diese mittels Strychnin in die entsprechenden beiden optisch aktiven Salze und trennt die Salze auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Glaxo Laboratories Limited, Greenford (Großbritannien):

HP 287026 (P 46). Cyclohexylaminsalz des Penicillins G.

b) Thiosemicarbazone

Marc Vermeulen, Ixelles-Bruxelles, und Jules-Henri-Théophile Ledrut, St-Gilles-Bruxelles:

HP 285624 (P 49). Thiosemicarbazone des Patulins; Tuberkulosemittel. Umsetzung von Patulin mit der äquimolekularen Menge Thiosemicarbazid.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

HP 287715 (P 49). 4-Acetoacetyl-amino-benzaldehyd-thiosemicarbazone. Einwirkung von Diketen auf 4-Amino-benzaldehyd-thiosemicarbazone.

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

HP 288024 (50). Pyridyl-3-aldehyd-thiosemicarbazone. Aus Pyridyl-3-aldehyd und Thiosemicarbazid.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 288588 (50). Thiosemicarbazone von heterozyklischen Aldehyden (z. B. von Pyridyl-4-aldehyd). Man setzt den Aldehyd mit Hydrazin um und behandelt das erhaltene Hydrazone mit Rhodanwasserstoffsäure.

c) Verschiedene

American Cyanamid Company, New York:

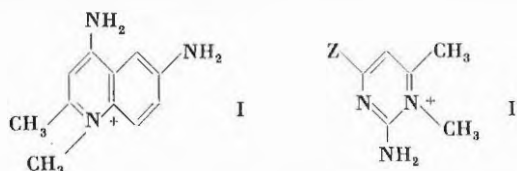
HP 285293 (P 46). 1-Isopropyl-5-(p-chlor-phenyl)-biguanid; Malariumittel. Man setzt Dicyandiamid mit p-Chlor-anilin um und läßt auf das gebildete 1-(p-Chlor-phenyl)-3-cyanguanidin Isopropylamin einwirken.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

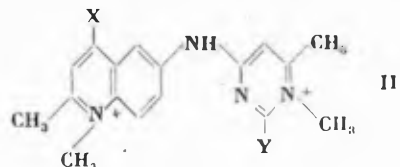
HP 287028 (49). Sulfonamidderivat aus äquimolekularen Mengen von 4-Amino-benzolsulfonharnstoff, 4-Aminomethyl-benzolsulfonamid und Zimtaldehyd und der doppelt molekularen Menge Natriumbisulfat; in Wasser mit neutraler Reaktion leicht löslich.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 284940 und **287390** (P 47 bzw. 48). 4-Amino-6-(2'-amino-6'-methyl-pyrimidyl-4'-amino)-chinaldin-1,1'-dimethjodid; Trypanozid. Man läßt ein Salz des Kations der Formel I, ein Salz eines Kations der Formel II (Z bedeutet einen leicht abspaltbaren Rest) und ein Jodid aufeinander einwirken



oder man setzt ein Salz eines Kations der Formel III, worin einer der Reste X und Y eine Aminogruppe, der andere einen Äther- oder Thioätherrest bedeutet, mit Ammoniak und anschließend mit einem Jodid um.



Laboratoires Sauter SA., Genf:

HP 288170 (49). Kolloidallösliche Silbersalze von polymeren Di-oxydiarylmethandisulfonsäuren.

Max A. Flury, Bern, und Prof. Jakob Buechi, Zürich:

HP 288890 (50). N_1 -(4'-Carboxy-3'-oxy-phenyl)- N_2 -allylthioharnstoff; tuberkulostatisch wirksam. Umsetzung von p-Aminosalicylsäure mit Allylsulfenyl.

4. Auf das Nervensystem wirkende Mittel

a) Vegetatives Nervensystem

G. D. Searle & Co., Skokie (USA):

HP 285946 und **287391** (P 49). Salze aus 8-Halogen-xanthenen und 2-(N-Aryl-N-arylmethyl-aminomethyl)-imidazolin bzw. 2-(N-Arylmethyl-N-dialkylaminoalkyl-amino)-pyridinen; gesteigerte Antihistaminwirkung, weniger Nebenwirkungen.

L. Givaudan & Co., Vernier:

HP 286672 (P 48). Tertiäre Halogen-amine der Formel



worin B einen Alkyl-, Aralkyl-, Aryloxyalkylrest und R Wasserstoff oder einen Alkylrest bedeutet, und entsprechende quaternäre Salze; Sympathikolytika und Adrenolytika. Umsetzung von Aryl-O-CH₂-

CH_2 -Halogen mit $\text{BIN-CH}_2\text{-CHR-OH}$ und Ersatz der Oxygruppe durch Halogen.

Aktiengesellschaft Hommel's Haematogen, Zürich:

HP 286679 (50). 3-Tertiäramino-1-benzyl-1-phenyl-propene-(1); Antihistaminika. Durch Wasserspaltung aus den entsprechenden 1-Oxy-propanen.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 287864 (49). 1-Dimethylamino-3-phenyl-3-pyridyl-(2')-hexanol-(4). Antihistaminikum. Reduktion des entsprechenden Hexanons.

Haca Gesellschaft AG., Gümligen:

HP 288586 (50). Salze von basischen Benzhydroläthern. Erhitzen von Benzhydrol mit Salzen von basischen Alkoholen.

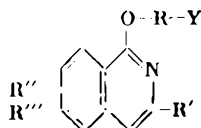
b) Andere

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 284943 (49). 5-Methoxy-4,7-phenanthrolin; strychninähnliche Wirkung bei geringerer Toxizität. Durch doppelte SKNAURsche Synthese aus 2-Methoxy-1,4-phenyldiamin und Acrolein.

Smith Kline & French International Co., Philadelphia:

HP 284944 (P 48). Isochinolinderivate der Formel



worin R Alkyl, Y eine Aminogruppe, R' Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Aralkyl und R'' und R''' Wasserstoff, Methyl, Alkyl oder eine Amino- oder Acylaminogruppe bedeuten; Lokalanästhetika und Antispasmodika. Umsetzung eines entsprechend substituierten 1-Halogenisochinolins mit einem Alkalimetallalkoholat des Alkohols HO-R-Y .

Prof. Dr. Aladar Skita, Baden-Baden:

HP 287387 (47). N-substituierte Iso-1,2-diphenyl-äthanolamine; insbesondere Oberflächenanästhetika. Reduktion von Iso-1,2-diphenyläthanol-(1)-amin-(2) in Gegenwart von Carbonylverbindungen (insbesondere Butyraldehyd und Methyläthylketon).

American Cyanamid Company, New York:

HP 288022 (P 49). 1-Diäthylcarbamyl-4-äthylthiocarbamyl-piperazin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH-CS-NC}_2\text{H}_5\text{-CO-N}=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; Analgetikum. Einwirkung von Äthylisothiocyanat auf 1-Diäthylcarbamyl-piperazin.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 288887 (P 49). 5-Phenyl-5-äthyl-hexahydropyrimidin-4,6-dion; wirkt stärker spasmolytisch als das entsprechende Barbitursäurederivat. Kondensation von Phenyläthylmalonsäurediamid mit Formamid.

5. Auf die Atmungsorgane wirkende Mittel

Aktiengesellschaft Hommel's Haematogen, Zürich:

HP 286681 (50). α -Phenyl-buttersäure-guajacolester.

Sharp & Dohme, Incorporated, Philadelphia:

HP 288023 (P 49). 3,4-Dioxy- α -isopropylamino-propionphenon; wirkt bronchodilatatorisch. Umsetzung von 3,4-Dibenzoyloxy- α -halogenpropionphenon mit Isopropylamin und Hydrierung des Umsetzungsproduktes.

6. Auf die Kreislauforgane wirkende Mittel

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

HP 286276 (P 49). Ephedrin der Heparinsäure; wirkt zugleich blutkreislaufanregend und gerinnungshemmend.

Eli Lilly & Co., Indianapolis:

HP 287710 (P 48). 1-Cyclopentyl-2-methylamino-propan; wirkt gefäßverengend, ohne das Zentralnervensystem zu stimulieren. Reduktion von Cyclopentylaceton zusammen mit Methylamin.

Troponwerke Dinklage & Co., Kommanditgesellschaft, Köln-Mülheim:

HP 287711 (P 46) 1-(p-Oxy-phenyl)-2-(α -methyl- γ -phenyl-propyl-amino)-propanol-(1); kreislauffördernd. Hydrierung von 1-(p-Oxy-phenyl)-2-amino-propanon-(1) zusammen mit Benzylaceton.

7. Verschiedenes und Arzneimittel, über deren spezifische Wirkung keine Angaben vorliegen

Aktiebolaget Leo, Helsingborg (Schweden):

HP 285292 (P 47). Insulinpräparat mit verlängerter Wirkung. Umsetzung von Insulin in wässriger Lösung mit methylierter Gelatine.

Richter Gedeon Vegyészeti Gyár R. T., Budapest:

HP 285622 (P 48). 2-(p-Chlor-anilino)-4-amino-1,3,5-triazin; Diuretikum. Man läßt Ameisensäure, Ameisensäureester, Ortho-ameisensäureester, Formamid, Formamidin u. dgl. auf 1-(p-Chlor-Phenyl)-biguanid einwirken.

Jan-Marcel-Didier Aron-Samuel, Suresnes (Frankreich):

HP 287865 (P 49). Orthophosphorsäureester des β -Morpholinyl-äthanol; bildet mit verschiedenen Metallen wasserlösliche, therapeutisch verwendbare Salze.

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

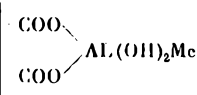
HP 288413 (50). Polyäthylenglykoläther des m-Pentadecylphenols, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$; Emulgator für pharmazeutische Substanzen. Umsetzung von m-Pentadecylphenol mit Äthylenoxyd in Gegenwart eines basischen Katalysators.

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

HP 288724 (49). Herstellung von reinen Tetraalkylthiuramdisulfiden; Tetraäthylthiuramdisulfid wandelt im Blut enthaltenen Äthylalkohol in Acetaldehyd um, der unangenehme, aber unschädliche Symptome verursacht, deshalb Mittel gegen Alkoholmißbrauch. Durch Bildung von Kristallen mit 2 Molekülen Kristall-Tetrahalogenkohlenstoff, welche den Tetrahalogenkohlenstoff leicht wieder abgeben.

Aristopharm AG., Basel:

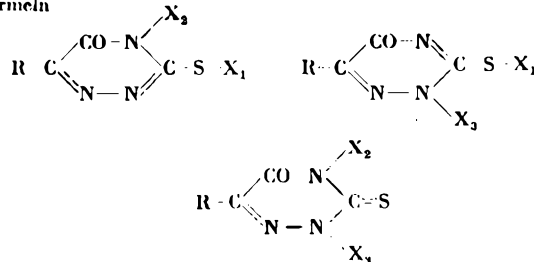
HP 288886 (50). Natriumpektinaluminat mit der Atomgruppen-



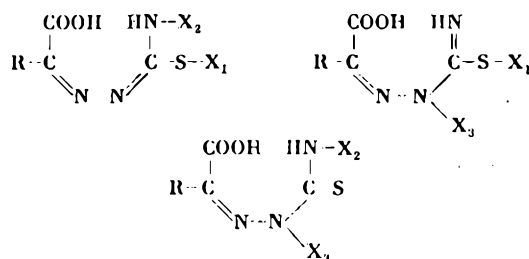
Umsetzung von Pektin mit einem Alkalihydroxyd und einem Aluminiumsalz.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 288888 und 288889 (50). Derivate des 1,2,4-Triazins der Formeln



Durch Ringschluß aus den Thiosemicarbazonen von α -Keto-carbonsäuren der Formeln



R = ein Aryl- oder heterozyklischer Rest, X_2 und X_3 = Wasserstoff oder ein Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder ein heterozyklischer Rest, und X_1 wie X_2 und X_3 oder = Carbocyl.

Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia:

HP 288891 (P 49). p-Carboxy-benzolsulfonyl-di-n-propylamid; reduziert die Ausscheidung des Penicillins aus dem Blut durch die Nierentubuli. Kondensation eines p-Cyano-benzolsulfonyl-halogenides mit Di-n-propylamin und Verseifung des Nitrils.

W. HEMMELER

DIRACS neue Äthertheorie

Bei den nachfolgenden Ausführungen stützen wir uns auf den von Prof. Dr. P. A. M. DIRAC, Cambridge, anlässlich der dritten, vom 29. Juni bis 3. Juli 1953 durchgeführten Tagung der Nobelpreisträger in Lindau gehaltenen Vortrag über «Quantenmechanik und der Äther».

Alte Äthertheorie

Der bei den Physikern des letzten Jahrhunderts allgemein verbreiteten Äthervorstellung stand die Theorie der Fernwirkung gegenüber, die eine die gegenseitige Entfernung überspringende, von den reagierenden Körpern aufeinander ausübende Kraft annahm. Über ihr Zustandekommen kümmerte man sich nicht, da die Formulierung der Kraftgesetze zur Beschreibung der damals bekannten Erscheinungen genügte. Die Vorstellung der Fernwirkung war aber niemals befriedigend, weil es unvernünftig erscheint, vorauszusetzen, daß ein Etwas an einem entfernten Ort eine unmittelbare Wirkung ausübe. Durch die Annahme der Existenz des Äthers als einer zusammenhängenden Form des Stoffes, der sich über den gesamten Raum erstreckt, kann man diese Schwierigkeit umgehen. Denn jedes Ätherteilchen würde nur benachbarte Teilchen beeinflussen, diese wieder ihre Nachbarn und so fort, bis eine ununterbrochene physikalische Wirkung entsteht. Diese Vorstellung wurde erhärtet durch die Feststellung, daß die von MAXWELL in allgemein gültige und exakte Form gebrachten Gesetze der Elektrizität und des Magnetismus nur Verbindungen zwischen elektrischen und magnetischen Kräften benachbarter Orte zulassen, so daß man sich elektrische und magnetische Kräfte sehr wohl als Spannungen im Äther vorstellen könnte.

Wenn der Äther wirklich existiert, so müßte er auch eine Geschwindigkeit besitzen, und die Physiker müßten diese Geschwindigkeit bestimmen oder – genauer gesagt – die Geschwindigkeit des Äthers im Verhältnis zur Erde oder umgekehrt die der Erde im Verhältnis zum Äther angeben können. Von den verschiedenen zu diesem Zwecke angestellten Experimenten war entscheidend der MICHELSON-MORLEY-Versuch. Doch eine Äthergeschwindigkeit ließ sich nicht feststellen. Die Experimente schienen zu zeigen, daß die Erde in ihrer Bewegung um die Sonne den Äther mit sich führt, aber dies war nicht in Übereinstimmung mit astronomischen Beobachtungen.

Zur Erklärung des Widerspruches nahmen LORENTZ und FITZGERALD an, daß jeder gegen den Äther bewegte Körper in der Richtung seiner Bewegung eine von der

Größe der Geschwindigkeit abhängige Kontraktion erfahre, wodurch die Ergebnislosigkeit des MICHELSONschen Versuches verständlich wurde.

Relativitätsprinzip

EINSTEIN ist es dann gelungen, den Widerspruch von einem allgemeineren Gesichtspunkt aus zu lösen. Auf Grund seiner bekannten Relativitätstheorie müssen wir die von NEWTON gegebenen Gesetze der Mechanik ändern und sie durch eine ganze Reihe von Gesetzen, nämlich durch die relativistische Mechanik, ersetzen. Der Unterschied ist klein und unbedeutend, solange man es mit Körpern in langsamer Bewegung zu tun hat, gewinnt aber mehr und mehr an Bedeutung, je höher die Geschwindigkeiten werden, und wenn diese sich der Lichtgeschwindigkeit nähern, so sind die neuen Gesetze ganz anders geartet als die der NEWTONschen Mechanik. Trotz der tiefgreifenden Wandlung, die die Relativität in den bisher festgefügtten wissenschaftlichen Vorstellungen herbeiführte, wurde sie bald von den Physikern allgemein anerkannt. Dafür sind zwei Ursachen von Bedeutung: 1. die Übereinstimmung mit dem Experiment und 2. die schöne mathematische Theorie, die ihr zugrunde liegt und die ihr rein gefühlsmäßig eine starke Anziehungskraft verleiht. Über diese zweite Ursache wird nicht viel gesprochen, aber nach der Auffassung DIRACS ist sie die wichtigere. Denn bei allen Wandlungen, denen physikalische Theorien heutzutage unterworfen sind, gibt es nur einen Felsen, der jedem Sturm standhält, und an dem man immer festhalten kann, nämlich die Annahme, daß die grundlegenden Gesetze der Natur mit einer großartigen mathematischen Theorie übereinstimmen. Damit ist eine Theorie gemeint, die auf so einfachen, sich aufs schönste ergänzenden mathematischen Begriffen beruht, daß es eine wahre Freude ist, damit zu arbeiten. Wenn daher ein theoretischer Physiker eine solche Theorie gefunden hat, so wird ihr meist großes Vertrauen entgegengebracht. Sollte sich ein Unterschied herausstellen zwischen den Behauptungen einer solchen Theorie und einem Ergebnis beim Experiment, so würde man als erstes einen Irrtum in den Versuchen vermuten und nur nach erschöpfenden experimentellen Nachprüfungen sich zu der Annahme bequemen, daß die Theorie einer Einschränkung bedarf, d. h. daß man eine Theorie mit einer noch breiteren mathematischen Basis suchen muß.

Wenn man die der Relativitätstheorie zugrunde liegende mathematische Schönheit voll erkennen will, muß man die Welt als in einen vierdimensionalen Raum eingebettet betrachten, in dem die Zeit die vierte Dimension darstellt. Die Schönheit besteht in der großen Symmetrie zwischen allen vier Dimensionen. Es gibt bestimmte Richtungen im vierdimensionalen Raum-Zeit-Gebilde, die besondere Eigenschaften aufweisen, nämlich die von Lichtstrahlen gekennzeichneten Richtungen. Diese von einem Punkt ausgehenden Richtungen bilden einen Kegel, den sogenannten Lichtkegel¹. Die Hauptforderung der Relativität kann man am besten formulieren durch die Aussage, daß alle Richtungen innerhalb des Lichtkegels einander gleichwertig sind. Jede dieser Richtungen kann ebenso für die Richtung der Zeitachse genommen werden. Die LORENTZ-Transformation verbindet die eine Richtung mit der anderen. Außer der anziehenden mathematischen Fundierung hat die Relativität alle Nachprüfungen durch das Experiment gut bestanden, und daher ist sie fest begründet.

Wenn es einen Äther gibt, so ist seine Geschwindigkeit wahrscheinlich geringer als die Lichtgeschwindigkeit und setzt somit eine Richtung im Raum-Zeit-Gebilde innerhalb des Lichtkegels fest. Nach der Relativitätstheorie kann eine solche Richtung, die physikalische Erscheinungen beeinflußt, nicht bestehen. Daher kann die Äthergeschwindigkeit nicht auf physikalische Experimente einwirken, also auch nicht beobachtet werden. Was nicht beobachtet werden kann, sieht der Physiker als nicht bestehend an. Da demnach die Äthergeschwindigkeit als nicht bestehend gilt, so kann es einen Äther nicht geben. Durch diese Beweisführung schafft die Relativitätstheorie den Äther ab.

Mit der Aufgabe des Äthers müssen wir nicht notgedrungen zur Fernwirkung zurückkehren. Es sind Theorien denkbar, in denen die physikalische Wirkung rein örtlich ist und physikalische Wirkungen von Nachbar zu Nachbar fortlaufend weitergeleitet werden. Die Äthergeschwindigkeit (und damit der Äther) wird ausgeschlossen, weil sie eine Linie im Raum-Zeit-Gebilde festsetzt, und diese kann unmöglich verschwinden². Mit solchen örtlichen Theorien, die in Anerkennung der Relativität einen Äther ausschließen, arbeiteten die Physiker in diesem Jahrhundert hauptsächlich.

Quantenmechanik und Unschärferelation

Eine weitere große Umwälzung in den grundlegenden physikalischen Anschauungen wurde durch die Quantentheorie hervorgerufen. Die gewöhnlichen Gesetze der Mechanik lassen sich nicht auf sehr kleine Körper anwenden, mit denen man es in der Welt der Atome zu

tun hat und dies wurde zuerst durch PLANCK festgestellt. Auf PLANCKS Arbeit ist eine neue Mechanik aufgebaut worden, die im Jahre 1925 eine genaue Formulierung von HEISENBERG und SCHRÖDINGER erfuhr und Quantenmechanik genannt wird. Hier interessiert besonders HEISENBERGS Prinzip der elementaren Unschärfe. Nach diesem Prinzip kann ein Teilchen von sehr kleiner Masse nicht gleichzeitig einen bestimmten Ort und eine bestimmte Geschwindigkeit besitzen. Je exakter eine dieser Eigenschaften festgelegt wird, um so unbestimmter wird die andere, so daß das Produkt der beiden Unbestimmbarkeiten immer wenigstens gleich PLANCKS Konstanter, geteilt durch die Masse des Teilchens, ist. Es gibt keine Begrenzung für die Exaktheit, mit der eine Lage oder eine Geschwindigkeit gemessen werden kann, aber der Vorgang der Messung selbst bringt die notwendige Unbestimmbarkeit in die andere Eigenschaft, um dem Grundsatz Recht zu geben. Die Unschärferelation ist um so größer, je leichter das Teilchen ist. Bei schweren Körpern ist die Unbestimmbarkeit belanglos; deshalb bemerken wir sie nicht im täglichen Leben. Für die leichten Körper jedoch ist gemäß der Forderung der Quantenmechanik diese Unschärferelation wesentlich, so daß man nicht hoffen darf, sie durch Verfeinerung der experimentellen Methoden oder theoretische Entwicklungen zu beseitigen. Somit bekommt die Quantenmechanik nur eine statistische Auslegung, und das Ergebnis einer Berechnung ist dann nicht, daß ein bestimmtes Ereignis eintreten wird, sondern daß eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sein Eintreten besteht. Für den Vergleich mit dem Experiment brauchen wir nichts als die statistischen Ergebnisse dieser Art. Es ist ein befriedigendes Merkmal der Theorie, daß sie nur solche Ergebnisse zeitigt, die sich mit dem Experiment vergleichen lassen.

Trotz dieser guten Eigenschaft ist die Unschärferelation eine ziemlich gekünstelte Begrenzung in der Anwendung der Begriffe von Ort und Geschwindigkeit. Es liegt ihr jedoch eine gute mathematische Theorie zugrunde. Die Schönheit der Theorie und die Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit dem Experiment bei einer großen Anzahl von Versuchen haben ihr die allgemeine Anerkennung der Physiker gesichert. Es tritt noch eine weitere Schwierigkeit auf, nämlich in der Frage, ob die Unschärferelation sich auf die physikalische Wirklichkeit selbst oder auf unsere Kenntnis von der physikalischen Wirklichkeit bezieht. EINSTEIN hat auf dieses Dilemma hingewiesen. Zurzeit kann man diese Frage nicht befriedigend beantworten, da es den Anschein hat, als müsse man bei der Beschreibung verschiedener physikalischer Vorgänge durch die Quantenmechanik bald die eine, bald die andere Ansicht vertreten, je nach Lage der Dinge. Aber diese Schwierigkeit macht dem Physiker nicht viel zu schaffen, weil sie keine Doppelsinnigkeit in die mit der Quantenmechanik ausgeführten Berechnungen oder in die Auslegung ihrer Ergebnisse hineinbringt. Alles, was der

¹ Wenn man sich dies vorstellen will, so läßt man am besten eine der Raumdimensionen aus.

² Die wirksamen Kräfte müssen für die Bedingung eines vollständig luftleeren Raumes verschwinden.

Physiker von dieser Theorie wirklich verlangt, ist eine bestimmte Reihe von Regeln, die ihm gestatten, mit dem Experiment vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, und das tut die Quantenmechanik auf alle Fälle.

Das Beispiel des Wasserstoffatoms

Zur Erläuterung der Folgen, die die Quantenmechanik bei der Behandlung leichter Körper mit sich bringt, betrachten wir nach DIRAC das Wasserstoffatom. Es besteht aus einem Proton und einem Elektron, die in Wechselwirkung zueinander stehen. Der Spin des Protons und des Elektrons wird, als für die folgenden Überlegungen DIRACS belanglos, nicht berücksichtigt. Das Proton ist ein verhältnismäßig schweres Teilchen, für welches die Unschärferelationen vernachlässigt werden dürfen. So möge denn die Annahme erlaubt sein, das Proton befände sich in Ruhe an einem bestimmten Punkt. Dann wird das Elektron um diesen Punkt herum in Bewegung sein. Das Elektron ist ein wesentlich leichteres Teilchen, und für dieses dürfen wir die Unschärferelationen nicht unbeachtet lassen. Das heißt, wir dürfen uns nicht vorstellen, das Elektron bewege sich in einer bestimmten Bahn, wie ein Planet um die Sonne, denn dann müßte es eine bestimmte Lage und eine bestimmte Geschwindigkeit zu einer bestimmten Zeit haben. Am besten können wir es uns als eine Art Wolke um das Proton herum vorstellen. So können wir sagen, daß wir das Elektron an irgendeinem gegebenen Ort nahe am Proton finden, wenn wir durch ein Experiment die Lage des Elektrons feststellen wollen. Diese Wahrscheinlichkeit könnten wir uns bildlich vorstellen als «Dichte» einer Wolke. Diese zu berechnen, wird durch die Theorie ermöglicht, wenn der physikalische Zustand des Wasserstoffatoms gegeben ist. Auf ähnliche Weise können wir von der Wahrscheinlichkeit sprechen, daß das Elektron eine bestimmte Geschwindigkeit oder einen gegebenen Wert für eine Komponente seines Drehmoments oder irgendeine andere Bewegungsveränderliche hätte. Alle diese Wahrscheinlichkeiten lassen sich durch geeignete Experimente beobachten und können nach der Theorie berechnet werden. Nun kann es sein, daß die Wolke sphärisch ist mit dem Proton als Mittelpunkt, so daß man das Elektron mit gleicher Wahrscheinlichkeit in irgendeiner Richtung vom Proton aus beobachten kann. Dann ist das Wasserstoffatom in einem sphärisch symmetrischen Zustand, und man kann es sich rund wie eine Billardkugel vorstellen. Jedweder Versuch, den man mit ihm anstellen kann, ohne den Spin des Protons oder des Elektrons in Betracht zu ziehen, wird sphärisch symmetrische Wahrscheinlichkeiten als Ergebnis aufweisen.

Der stabilste Zustand des Wasserstoffatoms, zugleich auch sein normaler, ist gerade solch ein Zustand. Man kann das Atom in seiner Symmetrie stören, aber wenn man es wieder sich selbst überläßt, springt es bald in seinen normalen sphärischen Zustand zurück. Das

Wasserstoffatom ist daher wie eine Billardkugel aus einem Material, das man leicht aus der Form bringen kann. Sobald man sie aber sich selbst überläßt, springt sie in ihre normale runde Form zurück. Die Schlußfolgerung ist überraschend. Vom Standpunkt der klassischen Mechanik würde ein Wasserstoffatom in sphärischer Form, bestehend aus einem Proton mit einem sich um dieses herum bewegenden Elektron, unvorstellbar sein. Aber nach der Quantenmechanik ist es sehr wohl möglich. Die Wandlung wird durch das Unbestimmbarkeitsgesetz in Verbindung mit der statistischen Auslegung der Theorie herbeigeführt. Es ist ein allgemeines Merkmal der Quantenmechanik, daß sie Symmetriemöglichkeiten zuläßt, die in der klassischen Mechanik unvorstellbar sind.

Quantenmechanik und Relativität

Im Anfang wurde die Quantenmechanik in erster Linie als eine nicht relativistische Theorie aufgebaut, die sich in ihren grundlegenden Gleichungen auf eine absolute Zeit bezog. Sie hatte einen wunderbaren Erfolg, soweit sie sich mit gewöhnlichen physikalischen und chemischen Erscheinungen beschäftigte. Sobald man sie jedoch auf sich sehr schnell bewegende Teilchen, deren Geschwindigkeit sich der Lichtgeschwindigkeit nähert, anwenden wollte, traten Schwierigkeiten auf. Es wurde nötig, die Quantenmechanik mit der relativistischen Mechanik zu verbinden. Aber es stellte sich heraus, daß die beiden Arten der Mechanik, die jede für ihr besonderes Gebiet aufgestellt worden waren, sich nicht auf so natürliche Weise verbinden ließen, daß man eine für die Überschneidung der beiden Gebiete anwendbare Mechanik erhalten hätte. Die Ursache dieser Schwierigkeit ist prinzipiell. Zur mathematischen Darstellung der Quantenmechanik wird eine absolute Zeitveränderliche benötigt, und diese absolute Zeit wird gerade von der Relativität abgelehnt. Zur Überwindung dieser Schwierigkeit erweiterte man die Quantenmechanik zur sogenannten Quantenfeldtheorie, die in der Tat eine außerordentlich große Zahl von Zeitvariablen aufweist, die so gewählt werden können, daß sie sich der Relativität anpassen. Dieser Fortschritt wurde nur auf Kosten der mathematischen Übersichtlichkeit erzielt und führte bald zu weiteren Schwierigkeiten. Denn in dieser Theorie erscheinen Teilchen als singuläre Punkte im Feld und ziehen Singularitäten nach sich, durch welche in den Berechnungsergebnissen oft unendliche Zahlen auftreten. Deshalb geben die Berechnungen überhaupt keine vernünftigen Antworten. Erst in den letzten Jahren wurden Fortschritte erzielt (z. B. LAMBSche Wasserstoffspektrallinienverschiebung und magnetisches Moment des Elektrons), die jedoch nur beschränkte Gültigkeit haben, und die Anwendung auf Mesonen blieb ohne jeden Erfolg. Deshalb wird die Richtigkeit des ganzen Aufbaus der Quantenfeldtheorie mit ihrer Technik zur Beseitigung der unendlichen Zahlen angezweifelt.

Vor der Entdeckung der Quantenmechanik hatte BOHR für die Bahnen der Elektronen in Atomen eine Theorie aufgestellt, die sich in einfachen Fällen sehr gut anwenden ließ, aber in komplizierteren versagte. Sie stellte eine wertvolle Vorstufe zur Quantenmechanik dar, durch die sie schließlich verdrängt wurde. DIRAC betrachtet die jetzige Quantenfeldtheorie als Analogon zu BOHRS Theorie; auch erstere ist nur eine Vorstufe zu irgendeiner zukünftigen Theorie, die die Quantenfeldtheorie verdrängen dürfte. Diese Annahme wird gestützt durch die Erwägung, daß die gegenwärtige Theorie kompliziert und unschön ist. Sie hat durchaus nicht die Eigenschaften einer guten physikalischen Theorie. Diese Eigenschaften enthält in bemerkenswertem Ausmaß die relativistische Mechanik allein, oder die Quantenmechanik allein, aber Schönheit und Einfachheit verschwinden durch unsere derzeitigen Methoden, die beiden Theorien zu verbinden.

Neue Vorstellung vom Äther

Mit diesen Feststellungen kehren wir zum Äther zurück. Als die Relativitätstheorie aufkam, mußten wir den Äther verwerfen wegen einer von den Rücksichten auf Symmetrie abhängenden Schlußfolgerung. Aber da die Quantenmechanik die Symmetriemöglichkeiten ändert, muß die Frage nun überprüft werden. Falls der Äther existiert, muß er eine sehr leichte und zarte Form von Materie sein, sonst würde er auf zu deutliche Weise sichtbar werden. Da er sehr leicht ist, muß der Äther stark dem Unbestimmbarkeitsgesetz unterliegen. Wir dürfen uns nicht vorstellen, daß ein Ätherteilchen einen bestimmten Ort und eine bestimmte Geschwindigkeit hätte, wie wir es vom Proton im Wasserstoffatom annehmen, sondern müssen ihn als ein nebelhaftes Gebilde betrachten, wie das Elektron. Die Geschwindigkeit des Äthers wird keinen irgendwie bestimmten Wert, sondern nach dem Wahrscheinlichkeitsgesetz den einen oder anderen von mehreren möglichen Werten haben. Der frühere Einwand gegen den Äther, daß eine bestimmte Äthergeschwindigkeit mit der Relativität unvereinbar und nicht in Übereinstimmung mit der Beobachtung sei, verliert damit seine Gültigkeit. Zurzeit wissen wir nicht genug über den Äther, um die ihn beherrschenden Unbestimmtheitsrelationen in präziser mathematischer Form auszudrücken. Dies ist nötig, wenn wir das Wahrscheinlichkeitsgesetz für Äthergeschwindigkeit mit dem Wahrscheinlichkeitsgesetz für andere physikalische Mengen verbinden wollen. Jede Diskussion muß daher auf Allgemeinheiten beschränkt bleiben. Jedenfalls scheint sicher zu sein, daß die Äthergeschwindigkeit immer geringer als (oder möglicherweise in einem extremen Fall gleich wie) die Lichtgeschwindigkeit ist, da die Relativitätstheorie nicht zulassen würde, daß irgendeine Form von Materie sich schneller bewegt als das Licht.

Die Richtung im Raum-Zeit-Gebilde, die der Äthergeschwindigkeit entspricht, muß mit gleicher Wahrscheinlichkeit irgendwo im Lichtkegel sich befinden. Solch ein Zustand des Äthers gibt irgendeiner Richtung im Raum-Zeit-Gebilde innerhalb des Lichtkegels keinen besonderen Vorzug. Er führt eine Symmetrie ein, ähnlich der sphärischen des Wasserstoffatoms, die ohne Quantenmechanik undenkbar ist. Dieser Zustand des Äthers, der zugleich die völlige Abwesenheit von gewöhnlicher Materie darstellt, kann sehr wohl die Bedingungen erfüllen, die die Physiker ein vollkommenes Vakuum nennen. Und so kann das Bestehen eines Äthers in völlige Harmonie mit der Relativitätstheorie gebracht werden.

Ein Punkt bedarf noch der weiteren Erörterung. Wenn man beim gewöhnlichen Raum davon spricht, daß alle Richtungen gleich wahrscheinlich sind, so ist man sich ganz klar, was damit gemeint ist. Aber im vierdimensionalen Raum-Zeit-Gebilde der Relativitätstheorie ist es erst dann klar, wenn man einen Maßstab festgelegt hat für die Ausdehnung einer Nachbarschaft von Richtungen gegenüber einer besonderen Richtung, entsprechend dem wirklichen Winkel im gewöhnlichen Raum. Die der Relativitätstheorie zugrunde liegende Mathematik liefert uns einen solchen Maßstab, aber sie weist den Richtungsnachbarschaften in der Nähe des Lichtkegels eine sehr große Ausdehnung zu, derart, daß die Gesamtausdehnung aller sich nicht überschneidenden Richtungsnachbarschaften innerhalb des Lichtkegels unendlich ist. Wenn also alle Richtungen innerhalb des Lichtkegels gleich wahrscheinlich sind, so folgt daraus, daß die Wahrscheinlichkeit, daß eine Richtung in einer besonderen Nachbarschaft liegt, außerordentlich klein ist. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung, nach welcher eine Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit irgendwo innerhalb des Lichtkegels sein kann, besteht somit nicht. Wir können uns jedoch einer solchen Verteilung nähern und können ihr unbegrenzt allmählich immer näher kommen. Nach der neuen Theorie vom Äther dürfte der Zustand des völligen Vakuums nicht existieren, aber wir können uns dem völligen Vakuum nähern und ihm unbegrenzt immer etwas näher kommen.

Die Unerreichbarkeit des vollständigen Vakuums ist alles, was von dem alten Konflikt zwischen dem Äther und der Relativität übrigbleibt. Aus Gründen des Experimentes scheint es keinen Einwand dagegen zu geben. Es wird einer beträchtlichen Änderung in der heute angewandten mathematischen Methode bedürfen, da die Quantenfeldtheoretiker immer den Vakuumzustand als Ausgangspunkt nehmen und dann erst die Abweichung davon studieren.

Die absolute Zeit

Nachdem man so weit gegangen ist und entgegen der allgemeinen Forderung der Relativität einen Äther annimmt, darf man noch einen Schritt weitergehen. Ehe

die Quantelung auf den Äther angewendet wird, kann man die Äthergeschwindigkeit benutzen, um eine Definition der örtlichen Gleichzeitigkeit zu geben. Zwei im Raum-Zeit-Gebilde nahe beieinander liegende Punkte werden im absoluten Sinne als zusammenfallend definiert, wenn sie für einen Beobachter zusammenfallen, dessen Geschwindigkeit mit der Äthergeschwindigkeit in jener Nachbarschaft übereinstimmt. Nun kann es sein, daß das so bezeichnete örtliche Zusammenfallen vervollständigt werden und eine wohldefinierte Bedeutung für das Zusammenfallen von zwei Punkten geben kann, wenn sie nicht nahe beieinander liegen. Dies wird der Fall sein, sobald die Äthergeschwindigkeiten an verschiedenen Punkten gewisse Bedingungen erfüllen. Wir können dann eine absolute Zeit einführen, die denselben Wert hat für beliebige zwei Punkte, die in der oben beschriebenen Art und Weise zusammenfallen. Die Begriffe von der absoluten Gleichzeitigkeit und von der absoluten Zeit sind von der Relativität verworfen worden, genau so wie die Vorstellung von einem Äther, aber wieder rettet die Quantenmechanik die Situation. Bei der Anwendung der Quantenmechanik wird das Unbestimmbarkeitsgesetz uns davor bewahren, daß wir einen bestimmten Punkt im Raum-Zeit-Gebilde als zusammenfallend mit einem anderen annehmen, sondern wir werden nur die Wahrscheinlichkeit des Zusammenfallens mit einem anderen gelten lassen. Wir können auch die Wahrscheinlichkeitsverteilung so vornehmen, daß das vollständige Vakuum ein Zustand ist, der alle Richtungen innerhalb des Lichtkegels auf derselben Basis behandelt, und wir finden wieder, daß das völlige Vakuum unerreichbar ist, aber daß wir uns ihm beliebig nähern können.

Die Unschärfelationen löschen die Vorstellung von einer absoluten Zeit in der Besprechung eines gegebenen physikalischen Zustandes aus. Aber die absolute Zeit bleibt eine präzise mathematische Veränderliche, die wir in der Formulierung der Bewegungsgleichungen an-

wenden können. Dann bringt sie große Vorteile mit sich. Sie gibt der relativistischen Quantenmechanik die ihr eigene Einfachheit zurück, die ein solch befriedigender Zug der nicht relativistischen Quantenmechanik ist, und wir können damit die große Kompliziertheit der Quantenfeldtheorie vermeiden. Das macht die Vorstellung von einer absoluten Zeit sehr anziehend.

Abschließend betonte DIRAC, daß die vorliegende Darstellung weder das Bestehen eines Äthers noch das einer absoluten Zeit beweist. Sie beweist nur, daß diese Begriffe nicht unvereinbar mit der Relativität sind, wenn man sie in einer Fassung der Quantenmechanik anwendet, und daß es keine unbedingte Ursache für ihre Ablehnung gibt. Ob sie in der Natur tatsächlich existieren oder nicht, ist eine andere Frage. DIRAC glaubt nicht, daß sie durch irgendeine allgemeine philosophische Beweisführung beantwortet werden kann. Man kann sie nur durch eingehende mathematische Forschung entscheiden und dann sehen, ob man eine bessere Naturbeschreibung mit oder ohne einen Äther erhält.

Lange Zeit hindurch ist die einen Äther ausschließende physikalische Theorie entwickelt worden und hatte großen Erfolg. Man wird eine ebenso verständliche Theorie für das Bestehen des Äthers entwickeln und einen noch größeren Erfolg erringen müssen, damit diese Existenz als erwiesen angesehen werden kann. Der Äther steht und fällt mit einer solchen wissenschaftlichen Untersuchung. DIRAC ist nicht unbedingt für den Äther eingenommen und würde gerne jede Vorstellung von einem Äther aufgeben, wenn eine befriedigende Theorie für sein Nichtbestehen gefunden werden könnte. Da jedoch die Physiker in aller Welt, trotz vieler Jahre intensiver Forschung, eine solche Theorie noch nicht zu finden vermochten, sieht sich DIRAC zu der Annahme veranlaßt, daß die ätherlose Basis der physikalischen Theorie das Ende ihrer Gültigkeit erreicht haben könnte und in der Anerkennung der Existenz des Äthers neue Möglichkeiten entstehen.

H. MOHLER

POWELLS neue Elementarformen der Materie

Bei unseren Ausführungen stützen wir uns auf den von Prof. Dr. F. C. POWELL, Bristol, anläßlich der dritten, vom 29. Juni bis 3. Juli 1953 durchgeführten Tagung der Nobelpreisträger in Lindau gehaltenen Vortrag über «Freiballongänge in großen Höhen».

Einleitung

Die Entdeckung des Atomkerns und seiner künstlichen Spaltung durch RUTHERFORD und seine Mitarbeiter und die Entdeckung des Neutrons durch CHADWICK ergaben in der Hauptsache die Umrisse für das Bild vom Atom, wie wir es heute sehen. Es ist ein

Bild von auffallender Einfachheit. Alle Atome bestehen aus Kernen, die im neutralen Atom von Elektronen umgeben sind und die wir uns in verschiedenen Energiestufen in Bahnen kreisend denken können; die Kerne selbst wieder sind aus Protonen und Neutronen zusammengesetzt. Diese Entdeckungen gehören zu den größten Triumphen der schöpferischen Vorstellungskraft, aber sie führen uns auch zu ernststen und tiefgehenden Fragen. Wie ist die in einem Kern herrschende Ordnung beschaffen? Welche Kräfte bringen den zwischen Nukleonen (Neutronen und Protonen) beobachteten Zusammenhalt hervor? Warum ist die Größe der Ladung

des Protons der des Elektrons gleich, und warum ist das Verhältnis ihrer Massen 1836 zu 1? Und wie können wir die β -Aktivität jener radioaktiven Kerne erklären, die sich bei der Aussendung eines Elektrons verändern, da doch das Elektron nicht als ein Bestandteil des Kerns angesehen wird? Dies sind einige von den Problemen, die uns RUTHERFORD und seine Mitarbeiter hinterlassen haben.

In den letzten fünfzehn Jahren hat sich herausgestellt, daß das Problem der Atomstruktur noch schwieriger ist, als man in den ersten Jahren nach 1930 hätte annehmen mögen. Wir wissen jetzt, daß es außer den Protonen und Neutronen, welche die Kerne bilden, und außer den diese umgebenden Elektronen noch andere Arten von Teilchen gibt, die wir Mesonen nennen. Die aus dem Griechischen stammende Bezeichnung besagt, daß die Masse dieser Teilchen zwischen jener des Elektrons und des Protons liegt. Wenn wir die Masse des Elektrons als Einheit annehmen, so liegen die Massen der Mesonen zwischen 1 und 1836, da die letztere Zahl der Masse des Protons entspricht.

Die Mesonen sind äußerst instabile Formen von Materie. Sie leben in der Regel kürzer – oft viel kürzer – als eine Millionstelskunde und gehen dann in eine andere Form der Materie oder der Energie über. Diese große Unstabilität verhinderte ihre Entdeckung, ehe man genügend wirksame Methoden für ihren Nachweis und ihre Messung entwickelt hatte. Trotzdem entstehen die Mesonen nicht aus dem Nichts und verschwinden nicht, ohne eine Spur zu hinterlassen. Die Gleichwertigkeit von Masse und Energie und das Prinzip der Erhaltung von Masse-Energie, das durch die Relativitätstheorie aufgestellt worden ist, bleiben auch Ecksteine der Kernphysik. Mesonen können nur entstehen auf Kosten von Energie jenes Systems, in dem sie auftreten, und sie zerfallen, indem sie sich in andere Formen von Materie oder Energie verwandeln.

Mesonen werden erzeugt, wenn sehr energiereiche Protonen mit anderen im Atomkern vorhandenen Protonen oder Neutronen zusammenstoßen. Um sie studieren zu können, brauchen wir daher eine Quelle für sehr energiereiche Protonen, und diese finden wir entweder in großen Cyclotronen oder in der kosmischen Strahlung. Ein Regen von Atomkernen bricht aus dem kosmischen Raum hervor oder fällt mit starker Energie geladen in die oberen Schichten der Atmosphäre ein. Darin sind alle Arten von Elementen enthalten, die wir aus dem Periodischen System kennen, bis zur Nummer 26 oder 28 (Eisen oder Nickel), aber Protonen und α -Teilchen (Heliumkerne) sind am zahlreichsten. Elemente, die schwerer sind als Eisen, kommen nicht vor. Wenn sie auch verhältnismäßig nicht sehr zahlreich sind, so sind doch die meisten Teilchen mit wesentlich höherer Energie geladen als alle, die wir heute künstlich beschleunigen können. Tatsächlich haben einzelne Teilchen mehr als die zehntausendfache Energie jener Protonen, die man mit dem großen Proton-Synchrotron,

das in Genf gebaut werden soll, beschleunigen kann. Die Methoden der Mesonengewinnung, einerseits durch Beschleunigungsanlagen und andererseits aus der kosmischen Strahlung, ergänzen einander. Der besondere Zweck der Experimente an kosmischer Strahlung ist die Erforschung der Erscheinungen, die sich nur bei Teilchen in der Region höchster Energie zeigen, einschließlich der Erzeugung verschiedener Arten von Mesonen. Die Durchführung dieser Methode ist die Aufgabe, die sich Professor POWELL mit seinen Mitarbeitern gestellt hat. Das Studium der Mesonen und ihrer Eigenschaften steht heute im Mittelpunkt des Interesses in jenem Zweige der Forschung, der sich mit der Struktur der Materie befaßt.

Die experimentelle Methode

Beim Studium der Mesonen ist nicht nur das Problem zu lösen, wie Quellen energiereicher Teilchen zur Beschließung der Atomkerne erhalten werden, sondern es sind auch Methoden zum Nachweis der Teilchen nötig. Die drei wichtigsten Methoden sind:

WILSONkammer,
GEIGER- und andere elektrische Zähler und
photographische Emulsion.

Photographische Methode. Für die Experimente in großen Höhen, die POWELL beschrieb, hat die photographische Methode den Vorteil, daß sie im Prinzip sehr einfach ist und nur ein Minimum an Apparaten erfordert. Wenn ein geladenes Teilchen durch die photographische Emulsion hindurchgeht, durchquert es die Silberhalogenkristalle und bringt in ihnen längs der Bahn eine ganz geringfügige Änderung hervor. Bei der Entwicklung der photographischen Platte werden diese veränderten Körnchen in schwarze Silberkörnchen verwandelt. So kommt es, daß nach der Entwicklung bei der Prüfung unter dem Mikroskop die Bahn der hindurchgegangenen geladenen Teilchen durch eine Spur von schwarzen Körnchen gekennzeichnet ist. Mit zunehmender Erfahrung und Übung lernt der Experimentierende die Spuren verschiedener Teilchen genau so zu erkennen und ihrer Art nach zu bestimmen, wie ein Jäger die Spuren der verschiedenen Tiere im Schnee erkennt. In der Anwendung dieser Methode bei Experimenten in großen Höhen muß man nur die Platten in einer schützenden Hülle an einem Ballon befestigen. Die schnellen Teilchen der kosmischen Strahlung sind so durchdringend, daß sie in der Regel durch die Platten und ihr Futteral hindurchgehen. In der Emulsion verursachen sie häufig Kernzusammenstöße und erzeugen Mesonen. Nach dem Flug werden die Platten zusammengesucht, entwickelt und unter dem Mikroskop geprüft. Die Auswertung der Platten einer üblichen Versuchsreihe beschäftigt in der Regel eine Gruppe von etwa zwanzig Beobachtern mehrere Monate lang. Aus der vorhergehenden Beschreibung geht hervor, daß es in gewissem Sinne irreführend ist, wenn man diese Me-

thode als «photographisch» bezeichnet, da doch keine Kamera benutzt wird. Die Emulsion ist im wesentlichen nur ein empfindliches Medium, das die Spuren der geladenen Teilchen erkennbar macht. Die Bezeichnung «photographisch» rührt nur davon her, daß die Emulsion jener zur Herstellung gewöhnlicher photographischer Platten ähnelt und daß sie von der photographischen Industrie hergestellt wird. Die photographische Methode ist heute eine der wirksamsten in der Physik der Elementarteilchen.

Experimente mit Ballonen. Für die Erforschung der kosmischen Strahlung ist es von großem Vorteil, wenn man photographische Platten durch Freiballone in große Höhen bringt, um erstens schwere Kerne zu erfassen, zweitens Sekundärercheinungen auszuschalten und drittens Aufklärung über den Ursprung der kosmischen Strahlung zu erhalten. Zur Erreichung dieser Ziele sind Höhen über 24 km erforderlich. Besonders vorteilhaft erwiesen sich Ballone aus Plastic-Material (Polyäthylen).

Die Vorteile, welche die Flüge in großen Höhen unter Anwendung der photographischen Methode gewähren, können noch erhöht werden, wenn man solche Flüge in verschiedenen magnetischen Breiten durchführt. So ist es für Experimente über die Entstehung der schweren Mesonen ein großer Vorteil, wenn man die Spuren der Teilchen von geringerer Energie so viel wie möglich von den aufzeichnenden photographischen Platten fernhalten kann, da sie auf der photographischen Platte einen unerwünschten Hintergrund von Spuren bringen, die bei der Prüfung unter dem Mikroskop stören. Das magnetische Feld der Erde gibt die Gewähr, daß bei einer gegebenen magnetischen Breite nur stärker energiegeladene Teilchen sich der Atmosphäre nähern können. In Großbritannien ist diese «Ausschaltung» für Protonen nicht einmal 1 BeV¹, im mittleren Mittelmeer ungefähr 3 BeV und am magnetischen Äquator etwa 14 BeV. Daher sind Flüge in südlichen Breiten ein ganz besonderer Vorteil.

Um diese Erkenntnisse in die Tat umzusetzen, wurde von POWELL im Mai–Juni 1952 eine Expedition nach Italien (Sardinien) unternommen, wo eine Anzahl von Ballonen aufgelassen wurde. Die Ausrüstung fiel dann mit Fallschirmen ins Meer nach einer vorbestimmten, in großer Höhe verbrachten Zeit. Ein Schiff der italienischen Flotte übernahm die Wiederauffindung der Ausrüstung, nachdem es durch ein Flugzeug an den betreffenden Platz im Meer beordert worden war².

Die verschiedenen Mesonentypen und ihre Eigenschaften

Die Geschichte der Entwicklung unserer Kenntnis der Mesonen gibt ein deutliches Bild von dem Incinander-

greifen von Theorie und Experiment, das ein Hauptmerkmal der wissenschaftlichen Methode ist. Die Existenz dieser Teilchen wurde von dem japanischen Physiker YUKAWA im Jahre 1935 als Ergebnis theoretischer Überlegungen vorausgesagt, und erst später wurden diese Teilchen von ANDERSON und NEDDERMEYER bei Versuchen an kosmischen Strahlen entdeckt. Die Grundzüge von YUKAWAs Überlegungen, die seither die Theorie der Kernphysik beherrscht haben, waren folgende: YUKAWA wußte, daß die Kernkräfte, d. h. die Kräfte zwischen den Nukleonen (Protonen und Neutronen), von nur kurzer Reichweite sein müssen; sie müssen also abnehmen in dem Maße, wie die Entfernung zwischen den in Wechselwirkung stehenden Teilchen zunimmt, und zwar schneller als Gravitations- oder elektrische Kräfte, die bekannten Gesetzen gehorchen. Auf dieser Grundlage und durch die Entwicklung einer Analogie zwischen Kernkräften einerseits und elektromagnetischen Kräften andererseits zog YUKAWA die Schlußfolgerung, daß in der Natur freie Teilchen vorhanden sein müßten mit einer Masse von ungefähr 150 und mit einer elektrischen Ladung. Es ist allgemein bekannt, daß ein sehr enger Zusammenhang zwischen Elektrizität und Licht besteht, ein Zusammenhang, der sich aufs deutlichste zeigte, als MAXWELL nachwies, daß das Verhältnis der elektromagnetischen zu den elektrostatischen Einheiten der elektrischen Ladung gleich der Lichtgeschwindigkeit ist. Analog den Photonen oder Strahlungsquanten des elektromagnetischen Kraftfeldes sollten nach YUKAWAs Ansicht im Kraftfeld der Nukleonen freie Teilchen bestehen, die er, um die Analogie mit dem Licht zu betonen, «schwere Quanten» nannte. Sie sollten sich von gewöhnlichen Quanten dadurch unterscheiden, daß sie Masse und elektrische Ladung besitzen. Als ein weiteres Unterscheidungsmerkmal nahm er an, daß die Teilchen instabil wären, denn dies ermöglichte ihm, die Radioaktivität einiger Arten von Kernen zu erklären, nämlich jener, die bei Aussendung eines Elektrons zerfallen.

μ -Mesonen. Ein oder zwei Jahre nach dieser Arbeit (1936–1938) entdeckten ANDERSON und seine Mitarbeiter in Kalifornien instabile Teilchen in der kosmischen Strahlung, die Eigenschaften zeigten ähnlich denen, die YUKAWA vorausgesagt hatte. Wir nennen sie jetzt μ -Mesonen, und die neueste Bestimmung ihrer Masse ergibt einen Wert von 209 ± 2 . Die Unstabilität der Teilchen wurde von WILLIAMS und ROBERTS in Aberystwyth festgestellt; sie wiesen im Jahre 1940 nach, daß die Teilchen, wie YUKAWA vorausgesagt hatte, sich spontan in ein Elektron und ein Neutron oder in mehrere solcher umwandeln. Später lernte man die durchschnittliche Lebensdauer dieser Mesonen zu messen, und der gefundene Wert, etwa zwei Millionstelsekunden, war auch von der vorher angenommenen Größenordnung. Diese Erfolge schienen eine glänzende Bestätigung von YUKAWAs Gedanken zu sein, aber als dieses Gebiet nach

¹ BeV = 10^9 Elektronvolt. Die kosmische Strahlung wird auf 30 000 BeV geschätzt, während von Beschleunigungsanlagen des Genfer kernphysikalischen Laboratoriums 30 BeV erwartet werden.

² Ein Film zeigte das Auflösen der Ballone und die Wiedereinbringung der technischen Ausrüstung.

dem Kriege durchforscht wurde, stellten sich ernste Schwierigkeiten heraus, von denen die folgende die wichtigste war. Wenn die μ -Mesonen als identisch mit den «schweren Quanten» zu betrachten wären, dann müßten sie in den Zusammenstößen schneller Nukleonen mit Atomkernen entstehen und müßten in starker Wechselwirkung stehen zu jedem beliebigen Kern, mit dem sie zusammenprallen. Aber die Versuche ergaben, daß sie durch Hunderte von Kernen glatt hindurchgehen können, ohne auf sie einzuwirken. Dies zeigte uns, daß die μ -Mesonen, ganz gegen unsere Erwartung, nur eine schwache Wechselwirkung mit Nukleonen haben. Das führt zu folgendem Widerspruch: Wenn sie nur eine schwache Wechselwirkung haben, dürften sie nicht in Zusammenstößen von schnellen Protonen und Neutronen mit Kernen erzeugt werden. Wie sind sie dann aber entstanden? Da sie instabil sind, können sie nicht aus dem kosmischen Raum in die oberen Schichten der Atmosphäre eintreten – sie können keine primäre kosmische Strahlung sein. Woher mögen sie kommen?

π -Mesonen. Diese Schwierigkeiten wurden teilweise behoben durch die von POWELL im Jahre 1947 in Bristol gemachte Entdeckung einer neuen Art von Teilchen, die wir π -Mesonen nennen. Sie sind schwerer als die μ -Mesonen und besitzen nach letzten Ermittlungen eine Masse von 275. Die Experimente von Bristol erwiesen, daß diese Teilchen direkt in den Zusammenstößen von schnellen Protonen oder Neutronen mit Kernen erzeugt werden, und in dieser Hinsicht ähneln sie YUKAWAS Teilchen. Ferner zeigte es sich, daß sie mit fast jeder Art von Kernen, mit denen sie zusammenprallen, in Wechselwirkung treten und daß sie instabil sind mit einer durchschnittlichen Lebensdauer von ungefähr zwei Hundertsteln einer Mikrosekunde ($2 \cdot 10^{-8}$ s).

Diese Ergebnisse legten POWELL nahe, daß die π -Teilchen mit YUKAWAS schweren Quanten identisch sein müssen. Aber noch gab es eine störende Eigenschaft: YUKAWA hatte angenommen, daß seine Teilchen unter Aussendung eines Elektrons zerfallen. Statt dessen verwandelten sich die π -Mesonen nicht in ein Elektron, sondern in ein μ -Meson und ein leichtes neutrales Teilchen (ein Neutrino). Dies gab eine Erklärung für die Entstehung der μ -Mesonen in der kosmischen Strahlung. Sie entstehen, während sie in Bewegung sind, aus π -Teilchen, welche das direkte Produkt von Kernzusammenstößen sind, aber man fand keinen Platz für die μ -Mesonen in YUKAWAS Theorie. Wieder zeigte sich die Natur reicher an Formen als unsere kühnsten Erwartungen.

In den letzten drei oder vier Jahren sind viele Abänderungen und Erweiterungen an YUKAWAS Theorie vorgenommen worden, und einige davon haben wertvolle Hinweise für die Experimente über die genauen Eigenschaften der π -Teilchen geliefert. Diese Experimente wurden ermöglicht, nachdem die Teilchen in Kalifornien im Jahre 1948 künstlich erzeugt worden

waren durch die Beschießung der Materie mit den schnellen Protonen und α -Teilchen, die in dem großen Cyclotron in Berkeley gewonnen worden waren. Aber die Behauptungen der Theorie haben niemals mehr als einen qualitativen Hinweis geliefert. Es kam niemals zu einem plötzlichen glänzenden theoretischen Erfolg, wie ihn MAXWELL hatte in bezug auf Elektrizität und Licht oder BOHR in der Erklärung der Spektrallinien des Wasserstoffs, was uns zeigen würde, daß ein wesentlicher Fortschritt in der Entwicklung unserer Ideen gemacht worden ist. Dieser Mangel eines entscheidenden Erfolgs hat das unsichere Gefühl zur Folge gehabt, daß die theoretische Erweiterung, die YUKAWAS Auffassungen zugrunde liegt, vielleicht ungesund ist, und er selbst hat vorgeschlagen, daß, trotz der anfänglichen vielversprechenden Erfolge, sie in der neuen Situation irreführend sein könnte.

Weitere Elementarteilchen. Die Unsicherheit der theoretischen Auffassung nahm noch zu, als experimentelle Beweise sich häuften, daß es außer den π - und μ -Mesonen noch andere Arten von instabilen Teilchen gibt; daß es eine große Vielzahl davon gibt, deren Existenz und Eigenschaften eine befriedigende Theorie erklären müßte. So beschrieben im Jahre 1947 ROCHESTER und BUTLER in Manchester eine Beobachtung an kosmischer Strahlung, die sie mit einer WILSON-Kammer gemacht hatten. Diese schien anzuzeigen, daß es schwere neutrale Teilchen gibt, die nach sehr kurzer Lebensdauer in zwei geladene Teilchen zerfallen. Eine zweite Beobachtung schien darzulegen, daß ein geladenes Teilchen, schwerer als ein μ -Meson, spontan in ein leichteres Teilchen und in irgendeine Form eines neutralen Teilchens zerfiel. Diese geladenen und ungeladenen Teilchen wurden V-Teilchen genannt. Später, im Jahre 1949, zeigte POWELL in Bristol, daß es auch ein schweres Meson mit einer Masse von ungefähr 1000 gibt, welches sich in drei geladene Teilchen umwandelt. Es wurde τ -Teilchen genannt. Einige Zeit hindurch blieb die anfängliche Feststellung dieser schweren Teilchen ohne Stütze, aber 1949 und 1950 bestätigten Experimente von ANDERSON und seinen Mitarbeitern in Kalifornien und von den Physikern in Manchester die Existenz der geladenen und ungeladenen V-Teilchen.

Zu Anfang des Jahres 1952 gewannen die in Manchester arbeitenden Wissenschaftler auch einen wichtigen Nachweis dafür, daß es zwei Arten von neutralen V-Teilchen gibt, eine mit der Masse von ungefähr 2200, die in ein Proton und ein negatives π -Meson zerfällt, und eine zweite Art mit der Masse 800, die in ein Paar von positiven und negativen π -Mesonen zerfällt. Ein neutrales Teilchen kann zugleich mit den geladenen Teilchen in der letzteren Umwandlung auch ausgesandt werden, aber das ist noch nicht ganz feststehend. Das geladene V-Teilchen kann entweder eine positive oder eine negative Ladung haben, und seine Masse scheint bei ungefähr 1000 zu liegen.

Die Masse der τ -Mesonen wurde auf ungefähr 978 festgelegt. Die Teilchen zerfallen mit ziemlicher Bestimmtheit in drei π -Mesonen. Ferner hat O'CEALLAIGH in Bristol kürzlich einen sehr guten Nachweis für ein schweres geladenes Teilchen mit der Masse von ungefähr 1150 gefunden, das in ein μ -Meson und zwei oder mehrere neutrale Teilchen zerfällt. Diese Art von schweren Mesonen nennt er « κ -Teilchen». Es ist möglich, daß κ -Mesonen und geladene V-Teilchen identisch sind, aber das steht noch nicht ganz fest.

Eine wichtige Schlußfolgerung, die sich aus den neuen Experimenten zu ergeben scheint, besteht darin, daß immer dann, wenn energiereiche Protonen (über 10 BeV) mit Kernen zusammentreffen, ein beträchtlicher Bruchteil der Energie, die in Mesonen umgewandelt wird, als schwere Teilchen (V, κ oder τ) erscheint. Noch bis vor kurzem hatten POWELL gedacht, daß sich fast immer nur die leichteren π -Teilchen ergeben würden. Diese Entdeckungen zeigen, daß außer den stabilen Teilchen, wie das Proton und das Elektron, in der Natur mehrere, vielleicht sogar viele Arten instabiler Teilchen vorhanden sind. Diese Vielfalt erscheint uns heute als eine Ansammlung empirischer Tatsachen ohne irgendwelchen Zusammenhang, und dies zeigt uns deutlich die Unzulänglichkeit unserer jetzigen theoretischen Auffassung. Denn wir können darauf vertrauen, daß die festgestellten Tatsachen einer zugrunde liegenden Einheitlichkeit entsprechen, die uns heute noch unklar ist, die wir aber bald entdecken werden. Es ist wahrscheinlich, daß die augenblicklichen theoretischen Schwierigkeiten nur durch eine gänzlich neue Theorie gelöst werden können, daß wir eine der großen Entdeckungen in der theoretischen Physik zu erwarten haben, ähnlich der Entdeckung der Relativitätstheorie oder der Quantenmechanik, und daß dadurch ein vollständiger Bruch mit unseren gewohnten Denkweisen herbeigeführt wird. Solch ein Fortschritt, der zu einer Erklärung der instabilen Formen von Materie führt, kann auch den Schlüssel zu so wesentlichen Fragen liefern, wie diese, warum das Proton 1836mal so schwer wie das Elektron ist, und warum das negative Proton, wenn es überhaupt besteht, so selten ist.

In der gegenwärtigen Situation ist es nach POWELL am wichtigsten, weitere Tatsachen über die schon entdeckten Teilchen zu sammeln und die Möglichkeit der Entdeckung neuer Arten nicht aus den Augen zu verlieren. Man hat noch keinen Ausweg aus YUKAWAs theoretischen Gedankengängen gefunden, aber die Erweiterung unserer Kenntnisse über die Mesonen kann die notwendige Anregung gewähren und inhaltvolle Regelmäßigkeiten ans Licht bringen über den inneren Zusammenhang der Massenzahlen der Teilchen oder ihre sonstigen Eigenschaften. Zum Zwecke dieser Erweiterung unserer Kenntnis müssen wir uns gegenwärtig auf Experimente an der kosmischen Strahlung verlassen, denn

nur hier finden wir genügend energiereiche Teilchen, um schwere Mesonen zu erzeugen. Experimente mit Ballonen sind besonders wichtig, weil in den großen Höhen die aus dem kosmischen Raum kommenden Protonen und andere Kerne seit Eintritt in die Atmosphäre nur wenig von ihrer ursprünglichen Energie verloren haben. Daher erzeugen sie schwere Mesonen viel häufiger, als wenn sie erst in die Höhenlage der Gebirge hinunterkommen. Außer der Erforschung der kosmischen Strahlung kann es jedoch bald zur Anwendung einer zweiten Methode kommen. Die großen Proton-Synchrotrone, die jetzt gebaut werden, sollen genügend energiereiche Protonen erzeugen, um V-, κ - und τ -Teilchen hervorzu bringen, so daß Versuche unter kontrollierbaren Bedingungen bald ausgeführt werden können.

In der 1926 erschienenen Ausgabe des wohlbekannten Buches über die Leitung der Elektrizität in Gasen sprechen Sir JOSEPH und Sir GEORGE THOMSON kurz über das Thema der kosmischen Strahlung, die damals noch ganz unerforscht war. Sie bemerkten zu dieser Entdeckung, daß sie das Ergebnis einer exakten und auf den ersten Blick lohnenden Forschung des Leitvermögens der Luft sei. Sie erwähnen, «es würde einer der dichterischen Einfälle der Wissenschaft sein, wenn die Erforschung dieser winzigen und unbeachteten Mengen von Elektrizität, die aus gut isolierten Körpern entweichen, das Mittel sein sollte, mit dem man einige der grundlegenden Probleme des Universums erforschen könnte». «Wenn wir die außerordentliche Fruchtbarkeit der Arbeit auf diesem Forschungsgebiet in den Jahren nach 1926 überblicken, erscheinen diese Bemerkungen wie eine glänzende Vorhersage», erwähnte POWELL.

Nach POWELL dürften wir uns einem neuen und entscheidenden Abschnitt in der langen Geschichte des Eindringens in die Struktur der Materie nähern. Wir können noch nicht sagen, ob die verschiedenen Arten von Mesonen und ihre Eigenschaften als unwiderlegliche Tatsachen aufgefaßt werden müssen, da die theoretische Behandlung nur eine Beschreibung der Beziehungen zwischen den verschiedenen Arten der Teilchen liefert. Er glaubt aber, daß es uns gelingen wird, ein viel tieferes Verständnis zu erlangen, durch das wir die empirischen Tatsachen über die Elementarteilchen als den Ausdruck einer fundamentalen Ordnung erkennen werden. Diese Entdeckung wird uns nicht nur über die flüchtigen Formen der Materie – die Mesonen und V-Teilchen – Aufschluß gewähren, sondern dazu beitragen, die Probleme, die uns die stabilen Formen noch bieten, zu lösen. «Die Menschheit hat die Materie in Atome zerlegt, die Atome in Kerne und Elektronen, die Kerne in Protonen und Neutronen. Vielleicht lernen wir bald in die Struktur des Protons noch weiter einzudringen», schloß POWELL seine Ausführungen.

H. MOHLER

Chronique Chronik Cronaca

Dritte Tagung der Nobelpreisträger

Die dritte, der Physik gewidmete Tagung¹ wurde vom 29. Juni bis 3. Juli, wiederum in Lindau am Bodensee, durchgeführt. Auch diese Tagung 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. Außer den acht Vortragenden Preisträgern hatten sich BUTENANDT (Deutschland), VON EULER (Schweden) und MÜLLER (Schweiz) eingefunden. Die Hohen Kommissare, zahlreiche deutsche Hochschulen sowie die Universität Innsbruck ließen sich vertreten, und viele Ehrengäste waren dem Rufe nach Lindau gefolgt. War die erste, den Medizinern gewidmete Tagung ein tastender Versuch und ließ die zweite Tagung für Chemiker die Richtigkeit des einge-

¹ Chimia 6, 188 (1952).

schlagenen Weges erkennen, so zeigte die dritte Tagung ein klares Gepräge, das es die Veranstalter wagen läßt, für nächstes Jahr eine neue Tagung für Mediziner in Aussicht zu nehmen. Wie aus den Ansprachen des Oberbürgermeisters von Lindau, Geheimrat Dr. FRISCH, des Ehrenprotektors der Tagungen, Graf LENNART BERNADOTTE, und Dr. med. HEIM, einem Promotor der Tagungen, hervorging, ist das Bestreben der Menschheit, über neue Entdeckungen Genaues zu erfahren, noch nie so groß gewesen wie gerade heute, denn noch nie sind die unmittelbaren Auswirkungen der Forschung für jeden Einzelnen so deutlich fühlbar geworden wie in der jetzigen Zeitepoche. Aber auch der Forscher, der neue Wege sucht und neue Wege geht, bedarf dieses «Kontaktes von Herz zu Herz», wie Graf BERNADOTTE sich ausdrückte, und dieses Bedürfnis trat an dieser dritten Tagung recht klar in Erscheinung. Auf die Vorträge kommen wir auf Seiten 169, 173 und 179 zurück.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Neue Mitglieder

Peter Josef Dr., dipl. Ing.-Chem., Lurgitzenstraße 90, Basel
Ziegler Charles, cand. Ing. Chem., Keimptthal ZII

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

Mitgliederverzeichnis des SChV

Der Vorstand hat beschlossen, im Herbst 1953 ein Mitgliederverzeichnis drucken zu lassen und hiervon jedem Mitglied des SChV ein Exemplar kostenlos zur Verfügung zu stellen.

In diesem Zusammenhange ersuchen wir diejenigen Studienteumglieder, welche uns allenfalls ihren Studienabschluß noch nicht mitgeteilt haben, um entsprechende Mitteilungen an unsere Geschäftsstelle.

Für Chemiker, welche dem SChV noch nicht angehören,

besteht die Möglichkeit, ebenfalls in das gedruckte Mitgliederverzeichnis aufgenommen zu werden, sofern sie sich in nächster Zeit um die Mitgliedschaft bewerben. Interessenten wollen sich bitte an unsere Geschäftsstelle, Seefeldstraße 8, Zürich 8, wenden.

Ausschlüsse

Der Vorstand des SChV hat in seiner Sitzung vom 4. Juli 1953, gestützt auf Artikel 17 der Statuten, folgende Mitglieder, welche ohne Adressangabe «abgereist» sind und ihre Mitgliederbeiträge nicht mehr bezahlt haben, aus dem SChV ausgeschlossen:

Burkhard Moritz, Sodaquartier, Zurzach
Isler H., 10, rue du Théâtre, Lausanne
Knoepfel Rudolf Dr., Zurzach
Müller Hans, Münchensteinerstraße 47, Basel
Widmer Franz, Kreuzstraße 26, Zürich

Questions professionnelles Standesfragen Problemi professionali

Zweck und Bedeutung des Schweizerischen Chemiker-Registers

Hierüber sagt der Beschluß der Generalversammlung des SChV vom 22. März 1953 in Ziff. I (vgl. Chimia 7, 113, 1953):

«Zweck des Schweizerischen Chemiker-Registers ist die Schaffung einer allgemeinen Berufsordnung und die Förderung der beruflichen Interessen des Chemikerstandes in der Schweiz.»

Näher beleuchtet wird diese Zielsetzung des Registers durch Ziffer IV des gleichen Beschlusses, welcher die Grundsätze für die Eintragung wie folgt umschreibt:

«In das Register werden auf Gesuch hin diejenigen Bewerber eingetragen, welche sich durch Bildungsgang, erfolgreiche Praxis und persönliche Qualifikationen über ihre berufliche Eignung als Chemiker ausgewiesen haben. – Die Zulassungsbedingungen werden von der Schweizerischen Chemiker-Kammer festgesetzt. Die im Schweizerischen Chemiker-Register eingetragenen Chemiker haben das Recht, auf diese Eintragung hinzuweisen. – Bei Vorliegen wichtiger Gründe kann die Eintragung annulliert werden.»

Damit ist bereits gesagt, daß das Schweizerische Chemiker-Register nicht einfach ein Verzeichnis von Chemikern schlecht-

hin darstellt und auch nicht ein Verzeichnis von Chemikern sein will, welche ihr Studium an einer Hochschule oder an einem Technikum mit einem Examen erfolgreich abgeschlossen haben. Ein derartiges Verzeichnis böte möglicherweise ebenfalls ein gewisses Interesse, vermöchte jedoch keineswegs den Zweck zu erfüllen, den der SChV mit der Schaffung des Schweizerischen Chemiker-Registers anstrebt.

Das Schweizerische Chemiker-Register will also mehr sein als nur ein Verzeichnis von Personen, welche den Chemikerberuf erlernt haben und ausüben. Es wird zwar zwei Verzeichnisse von Chemikern enthalten – ein Verzeichnis der Hochschulchemiker und ihnen gleichgestellter Chemiker bzw. ein Verzeichnis der Technikums-Chemiker und ihnen gleichgestellter Chemiker –, aber in diese Verzeichnisse und damit in das Register werden nur Chemiker zur Eintragung gelangen, welche sich darüber auszuweisen vermögen, daß sie die in Ziffer IV des Beschlusses der Generalversammlung vom 22. März 1953 erwähnten Anforderungen erfüllen.

Die Eintragung in das Schweizerische Chemiker-Register, dessen Errichtung und Führung gemäß Ziffer III des vorerwähnten Generalversammlungsbeschlusses von der Schwei-

zerischen Chemiker-Kammer geregelt wird, bedeutet also für den im Register Eingetragenen, daß er von der Schweizerischen Chemiker-Kammer als qualifizierter Chemiker anerkannt worden ist.

Gerade weil diese mit der Eintragung im Schweizerischen Chemiker-Register verbundene Anerkennung nicht einfach auf ein bestandenes Examen abstellt, sondern neben dem Ausweis über den Bildungsgang den Nachweis erfolgreicher Praxis und persönlicher Qualifikationen zur Voraussetzung hat, und diese Voraussetzungen von der Schweizerischen Chemiker-Kammer in jedem einzelnen Falle sorgfältig geprüft werden, kommt dem Eintrag im Register die vorerwähnte, besondere Bedeutung zu.

Das Schweizerische Chemiker-Register verleiht also dem eingetragenen Chemiker eine besondere Stellung innerhalb seines Berufsstandes und bedeutet zugleich eine offizielle Referenz-erklärung der Schweizerischen Chemiker-Kammer für diesen Berufsangehörigen.

Die vom Schweizerischen Chemiker-Register anzulegenden Verzeichnisse der darin eingetragenen Chemiker werden demnach das Ergebnis einer sorgfältig geprüften, beruflichen Auslese darstellen. Damit ist zugleich erklärt, daß das Register der Schaffung einer allgemeinen Berufsordnung im Chemikerberuf dient; auch die Zulassungsbedingungen, über welche die Schweizerische Chemiker-Kammer noch Beschluß fassen wird, werden diese Tatsache überzeugend beleuchten.

Hier wäre vielleicht die Frage einzuschalten, ob im Chemikerberuf das Bedürfnis nach Schaffung einer Berufsordnung überhaupt besteht. Diese Frage ist von den Organen des SchV eingehend besprochen und eindeutig bejaht worden. Im Gegensatz zum Register der Ingenieure, Architekten und Techniker (Riat), welches auf Grund eines Titelschutzabkommens zwischen SIA, STV, BSA und ASIC geschaffen wurde, steht dabei das Titelschutzproblem beim Schweizerischen Chemiker-Register allerdings nicht im Vordergrund. Denn das Schweizerische Chemiker-Register will der Öffentlichkeit, wie einleitend dargelegt, nicht sagen, wer Chemiker ist, sondern wer sich als qualifizierter Chemiker bewährt hat. Zwar ist auch die Berufsbezeichnung «Chemiker» kein gesetzlich geschützter Titel und befindet sich damit rechtlich in der gleichen Lage wie die Berufstitel «Architekt», «Ingenieur», «Techniker». Das Problem stellt sich für den Chemiker in der Schweiz indessen nicht in der gleichen Weise wie für die anderen, vorerwähnten Berufe, und zwar, worauf schon früher hingewiesen wurde, vor allem deshalb, weil der größte Teil der Schweizer Chemiker mit einem Berufsdiplom versehen in die Praxis übertritt und, weil fast ausnahmslos Arbeitnehmer, Chemiker mit Diplom ohnehin bevorzugt werden. Aus diesem Grunde konzentriert sich das standespolitische Interesse beim Chemiker auf die Frage, wer sich als Chemiker in seinem Berufe bewährt hat. Immerhin ist zu sagen, daß wir uns an der Frage, «wer Chemiker ist», dennoch nicht desinteressieren dürfen. Denn auch im Chemikerberuf treten Leute als «Chemiker» auf, deren Ausbildung nicht an einer der anerkannten Hochschulen oder an einem der Techniken unseres Landes erfolgt oder daselbst nicht mit einem bestandenen Examen abgeschlossen worden ist. In bezug

auf diese Sonderfälle wird das Schweizerische Chemiker-Register ebenfalls eine Abklärung bringen, und zwar wird sich diese aus den Zulassungsbedingungen und der daraus entwickelten Praxis der Schweizerischen Chemiker-Kammer ergeben.

Abgesehen davon darf die berufsethische Bedeutung des Schweizerischen Chemiker-Registers nicht übersehen werden. Die für den Eintrag im Register gestellten besonderen Anforderungen und die vom Eintrag ausgehenden persönlichen Wirkungen sollen und werden nämlich den in die Praxis übertretenen Chemiker in seinem Bestreben unterstützen und ermuntern, sich in seinem Berufe fachlich und menschlich zu bewähren, dies gegenüber seinem Berufsstande zu beweisen, und dadurch gleichzeitig einen persönlichen Beitrag zur Festigung und Förderung von Ansehen und Stellung des Chemikerberufes in der Schweiz zu leisten. Es wird dies nicht nur dazu beitragen, die Erkenntnis der besonderen Aufgabe, welche der Chemiker in Staat und Wirtschaft zu erfüllen hat, wachzuhalten, sondern auch das Standesbewußtsein des Schweizer Chemikers und die Verbundenheit mit seinem Berufsstande zu heben.

Von der Eintragung im Schweizerischen Chemiker-Register dürfen aber auch noch Wirkungen in bezug auf die persönliche Stellung des Chemikers im Berufs- und Erwerbsleben und hinsichtlich seiner beruflichen Laufbahn erwartet werden. Wir verstehen darunter durchaus konkrete Dinge: Der im Register eingetragene Chemiker hat nicht nur einen Anspruch auf vermehrte Autorität in seiner beruflichen Stellung als Arbeitnehmer oder Selbständigerwerbender, sondern auch einen Anspruch auf entsprechende Bezahlung seiner Fähigkeiten und Leistungen. Aber auch für den Arbeitgeber wird der Eintrag eines Chemikers im Schweizerischen Chemiker-Register ein wertvolles Kriterium bei dessen Anstellung, Beurteilung und Besoldung bilden; wir sind deshalb davon überzeugt, daß die Errichtung des Schweizerischen Chemiker-Registers auch von Arbeitgeberseite als nützlich erkannt und begrüßt werden wird.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß das Schweizerische Chemiker-Register auch zur Förderung der beruflichen Interessen des Schweizerischen Chemikerstandes einen wichtigen Beitrag zu leisten imstande ist.

Das Gesagte schließt nicht aus, daß dem Schweizerischen Chemiker-Register mit der Zeit eine Bedeutung zukommen wird, welche über das hinausgeht, was wir heute zu erkennen vermögen. Wir müssen uns bewußt sein, daß jetzt erst der Grundstein zu einem Werke gelegt wird, dessen weiterer Aufbau größte Sorgfalt und Hingabe verlangt. Die Schweizerische Chemiker-Kammer, welche mit der Errichtung und Führung des Registers beauftragt worden ist, hat damit eine verantwortungsvolle Aufgabe von größter standespolitischer Bedeutung übernommen, deren Lösung wir mit Zuversicht erwarten dürfen.

Weitere Einzelheiten werden aus dem Reglement für das Schweizerische Chemiker-Register ersichtlich sein, zu dessen Beratung die Schweizerische Chemiker-Kammer, wie bereits gemeldet, in der ersten Septemberhälfte zusammentreten wird, und das zur Publikation gelangt, sobald die Kammer darüber endgültig Beschluß gefaßt hat.

E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Dritte Tagung der Nobelpreisträger

29. Juni bis 3. Juli 1953 in Lindau am Bodensee

M. VON LAUE (Berlin), Röntgenstrahleninterferenzen

Der Vortragende wies zunächst auf die Schwierigkeiten hin, die RÖNTGEN bei Versuchen, die Interferenzerscheinung der X-Strahlen zu bestätigen, zu überwinden hatte, und zeigte den Zwiespalt zwischen Wellen- und Quantenauffassung, der

bei den Röntgenstrahlen ziemlich scharf ist und der sich durch die ganze heutige Physik zieht. Er erörterte dann die Versuche zur Entwicklung der Raumgitterhypothese und zur Erweiterung der Spektroskopie nach dem kurzwelligen Spektralbereich. Professor VON LAUE gab seiner Verwunderung Ausdruck, daß auf dem Gebiet der Röntgenstrahleninterferenzen in Deutschland, das hier bahnbrechend gewesen ist, nur noch an ganz wenigen Stellen gearbeitet wird, während dieses Gebiet

im Ausland, besonders in den angelsächsischen Ländern, sehr große Aufmerksamkeit genießt.

G. von HEVESY (Stockholm), *Biochemische Wirkung der ionisierenden Strahlung*

Auf die biochemische Wirkung ionisierender Strahlung wurde man zuerst durch die schweren Verbrennungen aufmerksam, die sich experimentierende Forscher zuzogen. Für die chemische Wirkung dieser Strahlung hatte man sich erst später interessiert. Es gelang der Beweis, daß Enzyme nicht durch die Strahlung selbst angegriffen würden, sondern Wasser zersetzt wird und seine Spaltprodukte die Aktivität der Enzyme beeinträchtigen. Es sind aber unter dem Einfluß der Strahlung auch zunehmende Enzymaktivitäten beobachtet worden. Der Vortragende beschrieb instructive Versuche mit markierten Elementen, die Rolle des Sauerstoffes, die Ursache der Hemmung der Bildung roter Blutkörperchen und wies abschließend auf eine Reihe von vor Bestrahlung schützenden chemischen Stoffen hin.

O. HAHN (Göttingen), *Moderne Alchemie – der Weg über das Unwägbar zum Wägbar*

«Wenn wir unter Alchemie», so führte Professor HAHN einleitend aus, «die künstliche Umwandlung eines Elements in ein anderes verstehen, dann ist der Name 'Moderne Alchemie' richtig ausgewählt. Denn die mittelalterlichen Alchemisten wollten ja auch dasselbe, wenn es sich bei ihnen auch ausschließlich um die nutzenbringende Verwandlung unedler in edle Elemente handelte.» Die jahrhundertelangen Bemühungen führten nicht zum Ziele. Die alchemistischen Mythen mußten der systematischen Forschung weichen. Die moderne Atomlehre wurde aufgebaut, und das ganze 19. Jahrhundert schien die Lehre von den unzerstörbaren, unveränderlichen Grundbestandteilen der materiellen Welt zu bestätigen. Aber mit dem Ende des Jahrhunderts kam das ganze Gebäude ins Schwanken (Entdeckung der Radioaktivität usw.) und im Jahre 1919 beginnt das Zeitalter der modernen Alchemie mit der Umwandlung einzelner Atome von Stickstoff in Sauerstoff durch RUTHERFORD. Es folgt die Entdeckung des Neutrons und der künstlichen Radioaktivität. Viele künstliche Atomumwandlungen schlossen sich an. Der Nachweis erfolgte immer nach Methoden, in denen die einzelnen Umwandlungen nach physikalischen Methoden «sichtbar» gemacht wurden. Schließlich wurde von HAHN und Mitarbeitern die Kettenreaktion bei der Spaltung schwerer Atome entdeckt. Von jetzt ab beginnt der Weg von der Unwägbarkeit zur Wägbarkeit, zum Bau von Anlagen, in denen gesteuerte Kettenreaktionen vor sich gehen. Mit ihnen wurde das Element der Atom Bombe, das Plutonium, kilogrammweise gewonnen. Der Uranbrenner ist zum modernen «Stein der Weisen» geworden, mittels dessen fast alle Elemente des Periodischen Systems künstlich radioaktiv gemacht werden können. Trotz der Anwendung der Atomenergie für kriegerische Zwecke hofft Professor HAHN, daß die moderne Alchemie zum Segen und Fortschritt der Menschheit führt und nicht zu ihrer Vernichtung.

F. C. POWELL (Bristol), *Freiballonflüge in großen Höhen* (vgl. das ausführliche Referat auf S. 173)

F. SODDY (Oxford-Brighton), *Entdeckung der natürlichen Umwandlung der Radiumelemente*

Professor SODDY sprach über die Entdeckung der natürlichen Umwandlung der Radiumelemente, da genau fünfzig Jahre verstrichen sind, seit das «Atomzeitalter» zu Ende ging und das «atomische» Zeitalter seinen Anfang nahm.

P. A. M. DIRAC (Cambridge), *Quantenmechanik und Äther* (vgl. das ausführliche Referat auf S. 169)

H. YUKAWA (Kyoto), *Versuch einer Einheitstheorie der Elementarteilchen*

Die moderne Atomtheorie hat versucht, ein möglichst vollständiges Bild von der Materie zu geben, unter der Annahme von möglichst wenigen Elementarteilchen. Im Jahre 1932, nach

der Entdeckung des Neutrons, schien man dem Ziele näher als je zuvor. In Elektronen, Protonen und Neutronen sah man die einzigen Bestandteile normaler Materie, während Photonen als dem elektromagnetischen Feld zugeordnet erkannt wurden. In das gleiche Jahr fiel die Entdeckung des Positrons, und dies war eine willkommene Bestätigung der ohnehin erfolgreichen Elektronentheorie DIRACS. Andererseits war es klar, daß das Bild noch nicht vollständig sein könnte. Zwei Probleme traten besonders hervor: der β -Zerfall und die Kernkräfte. Der Erfolg der Theorie FERMI über den β -Zerfall führte uns zur Annahme der Existenz des Neutrinos, die schon von PAULI gefordert worden war. Eine relativistische Feldtheorie wies uns zu weiteren neuen Elementarteilchen. Die Dualität von Feld und Teilchen schien die Existenz von Mesonen, die dem Kernfeld zugeordnet sind, vorauszusetzen. Eine Art von Mesonen, das μ -Meson, wurde von ANDERSON und NEDDERMEYER im Jahre 1937 entdeckt, aber später stellte es sich heraus, daß es, falls überhaupt, nur sehr wenig mit den Kernkräften zu tun hat. Im Jahre 1947 wurde dann von POWELL das π -Meson entdeckt, welches jedenfalls zum Teil für die Kernkräfte verantwortlich ist.

Schon diese Tatsachen erschienen zu kompliziert, als daß sie etwas Endgültiges hätten darstellen können, und später stellte es sich heraus, daß man erst am Anfang weiterer Schwierigkeiten stand. Seit 1947 wurden in den kosmischen Strahlen eine Vielzahl von instabilen Teilchen entdeckt. Einige davon wurden aus Beschleunigern großer Energie gewonnen, und immer mehr neue Teilchen werden entdeckt, je weiter die Energie gesteigert wird. Die wenigen Elementarteilchen, die uns vertraut waren, erscheinen nicht mehr als die einzigen Elementarbestandteile unserer Welt, sondern eher als die stabileren Glieder einer großen Familie von Elementarteilchen. Natürlich bleibt noch Raum für das Argument, daß die meisten der neu entdeckten instabilen Teilchen nicht elementar, sondern zusammengesetzt sind und in Wirklichkeit aus zwei oder mehr Elementarteilchen bestehen. Dennoch stellt sich die Frage: «Was ist ein Elementarteilchen?»

Auf den ersten Blick scheint eine mathematische Definition des Elementarteilchens nicht schwierig zu sein. In der relativistischen Quantenmechanik, die 1930 hauptsächlich von DIRAC, HEISENBERG und PAULI entwickelt wurde, wird die Dualität von Welle und Korpuskel am besten durch den Begriff des Quantenfeldes dargestellt. Es ist die Gesamtheit von unendlich vielen Operatoren mit einer Reihe von Raum-Zeit-Parametern. YUKAWA bezeichnet es als «lokales» Feld. Er zeigte dann, daß das Problem der Masse eines Elementarteilchens nicht von dem Problem der Wechselwirkung zwischen Quantenfeldern getrennt werden kann. In der Folge trat YUKAWA auf die «gemischte Feldtheorie», auf «lokale Felder mit nicht lokaler Wechselwirkung» ein, und wies nach, daß die Einführung nicht lokaler Wechselwirkungen zwischen lokalen Feldern einen ersten Schritt zur Lösung des Problems der Massen von Elementarteilchen darstellt. Doch ein weiterer Schritt war nötig, um einer Einheitstheorie des Elementarteilchens näher zu kommen. YUKAWA führte daher den Begriff des «nichtlokalen» Feldes ein, um relativistisch ein System zu beschreiben, das in dem Sinne, daß es nicht in weitere Elementarkonstituenten zerlegt werden kann, elementar ist, das aber dennoch in seiner Zusammensetzung in sich selbst eine große Zahl von Teilchen mit verschiedener Masse, Spin und anderen spezifischen Eigenschaften enthalten kann. Bezüglich der mathematischen Behandlung sei auf das Original¹ verwiesen. YUKAWA bemerkte abschließend, daß eine Anzahl wichtiger Punkte noch nicht untersucht werden konnten.

W. HEISENBERG (Göttingen), *Fortschritte und Schwierigkeiten in der Quantentheorie der Elementarteilchen*

Professor HEISENBERG stand als Schlußreferent vor keiner leichten Aufgabe, denn wie schon die Ausführungen von

¹ H. YUKAWA, *Physic. Rev.* 77, 219 (1950), 80, 1047 (1950), 91 (1953), im Druck.

POWELL, DIRAC und YUKAWA zeigten, hält die Theorie mit dem Experiment nicht mehr Schritt, und es drängt sich die Forderung nach einer Theorie auf, in der alle Elementarteilchen als Lösung ein und derselben Gleichung herauskommen. Damit wären wir wieder bei PLATO angelangt, der versucht hatte, alle Formen aus einer einzigen Form abzuleiten. Das von HEISENBERG umschriebene Arbeitsprogramm liegt in Versuchen zur Feststellung, welche Teilchen überhaupt existieren, im Ausbau der Stoßversuche mit Maschinen, wie sie für Genf geplant sind, und in der weiteren Erforschung der kosmischen Strahlung.

Die Diskussion wurde in zwei Abschnitten durchgeführt: Die mehr experimentellen Themen der Herren VON LAUE, HAHN, VON HEVESY, SODDY und POWELL und die mehr theoretischen Themen der Herren DIRAC, YUKAWA und HEISENBERG. Im Mittelpunkt stand der Vortrag DIRACS.

H. MOHLER

Schweizer Verein der Chemiker-Coloristen (SVCC)
Schweizerische Vereinigung von Färbereifachleuten (SVF)
Gemeinsame Sitzung in Zürich
6. Juni 1953

Die gemeinsame Arbeitstagung der beiden Vereine wurde von Herrn Dr. E. A. KRÄHENBÜHL, Präsident des SVCC, eröffnet, der unter den 250 Teilnehmern zahlreiche prominente ausländische Gäste begrüßen konnte. Das Präsidium für die zweite Hälfte der Veranstaltung übernahm Herr R. HOLDEREGGEN, Präsident des SVF. – Es wurden folgende Vorträge gehalten:

W. GELLENDIEN (Düsseldorf), *Faserstudien unter dem Elektronenmikroskop*

Die Grundlage der Textilforschung ist die Faserforschung. Ende des 19. Jahrhunderts begann CHRISTIAN HEINRICH LÖWEN mit Faseruntersuchungen unter dem Mikroskop. Da das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops begrenzt ist, nicht durch die Unvollkommenheit der Apparatur, sondern durch die Wellenlänge des Lichtes, suchte man später mit Hilfe kurzwelligerer Strahlungen stärkere Vergrößerungen zu erreichen. Mit dem Elektronenmikroskop, welches γ -Strahlen verwendet, kommt man um einige Zehnerpotenzen weiter. Noch vor etwa zehn Jahren lieferte es aber nur Silhouetten ohne jedes Detail. In den letzten Jahren ist das Elektronenmikroskop wesentlich verbessert und vor allem die Technik zur Herstellung der

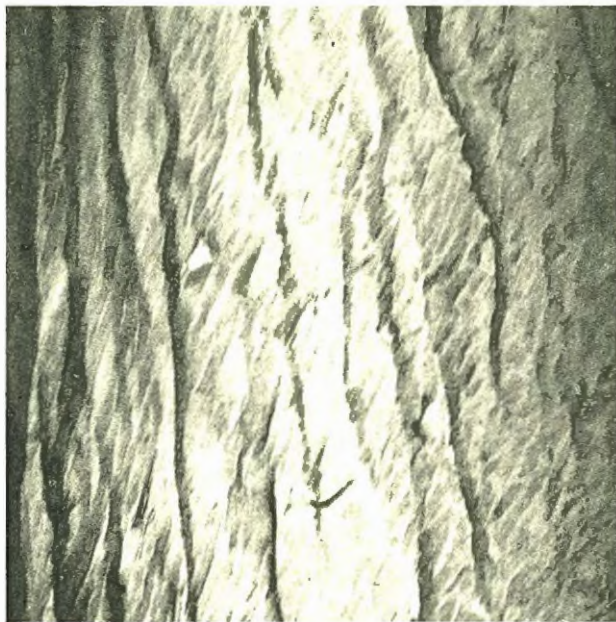


Abb. 2. Oberfläche von Rohbaumwolle. 30 000 $\times$ vergrößert

Präparate sehr verfeinert worden. Der Vortragende verwendet für die Untersuchungen von Textilfasern ein Abklatschverfahren, wobei das Objekt auf eine Lackschicht gepreßt und dann von dieser wieder abgezogen wird. Es hinterläßt das Negativ seines Reliefs. Um eine plastischere Darstellung zu erhalten, wird dieses Negativ einseitig mit einem Schwermetall dampf besprüht. Es müssen von jedem Objekt eine große Anzahl Aufnahmen gemacht werden, um unterscheiden zu können, was wirklich charakteristische Struktur und was mehr oder weniger Zufallsergebnis ist. Die vom Vortragenden projizierten Aufnahmen von Wolle und Baumwolle waren verblüffend. Auch die vollsynthetischen Fasern, die im Lichtmikroskop ziemlich leer erscheinen, ergeben im Elektronenmikroskop eine charakteristische Struktur. Eines der interessantesten Bilder war die Abbildung der Struktur der äußersten Spitze einer Schuppe des Wollhaares.

Ein Nachteil des Elektronenmikroskopes ist die außerordentliche Kleinheit des Gesichtsfeldes. Auch läßt sich nur die Struktur der Oberfläche des Präparates beobachten. Es ist daher zurzeit noch nicht möglich, lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Bilder auf einen Nenner zu bringen. Dies ist aber auch durch die außerordentliche Diskrepanz in der Stärke der Vergrößerungen der beiden Mikroskope bedingt.

A. LANDOLT (Basel), *Über das Aufhellen von Textilien mit Fluoreszenzsubstanzen*

Bis anhin wurden die Textilien mit Oxydations- und Reduktionsmitteln, wie Chlor, Superoxyd usw., gebleicht. Das neue Verfahren beruht nun darauf, daß die leicht vorgebleichten Textilien und andere Rohstoffe mit Lösungen von Fluoreszenzsubstanzen behandelt werden, wobei eine starke Aufhellung, ein größerer «Weißgrad», eintritt. Dieser Effekt beruht darauf, daß die im Tageslicht vorhandene, für unser Auge unsichtbare Ultraviolettstrahlung auf dem behandelten Material sichtbares Fluoreszenzlicht auslöst, welches die Helligkeit wesentlich verstärkt.

Bei der optischen Aufhellung handelt es sich um eine Veränderung der Wellenlänge des emittierten gegenüber dem auffallenden Licht. Hierbei rückt ein Teil des für unser Auge dunklen Ultraviolets ins sichtbare Gebiet.

Von den Farbenfabriken wird ein reiches Sortiment von Aufhellungsmitteln in den Handel gebracht, die sich einerseits durch die Farbe des emittierten Lichtes, andererseits durch ihr



Abb. 1. Spitze einer Wollschuppe. 30 000 $\times$ vergrößert

In der Diskussion erfuhren wir, daß die Farbenfabriken bereits die Konsequenz aus diesen Befunde gezogen haben und verschiedene Sortimente von Metallkomplexfarbstoffen vorbereitet haben, die keine Sulfogruppen enthalten.

Anschließend an die Vorträge wurde ein farbiger Tonfilm «Die Geschichte einer Forschung» vorgeführt. Dieser Film wurde in den Laboratorien und Versuchsanlagen des Du-Pont-Konzerns gedreht. Er schildert den Werdegang der vollsynthetischen Faser Orlon. Diese besteht aus dem Polymerisationsprodukt des Acrylonitrils



(man könnte dieses auch als Cyanvinyl bezeichnen und die Orlonfaser dementsprechend in der Nähe der Polyvinyl-derivate einreihen). Es handelt sich um eine hydrophobe Faser von bemerkenswerter chemischer Beständigkeit, speziell gegenüber Säuren, weniger gegen Alkalien.

Bemerkenswert an dem Film ist, daß die Handlung nicht von Schauspielern dargestellt wurde, sondern von den an der

Ausarbeitung des Spinnverfahrens maßgebend beteiligten Chemikern, Ingenieuren und Handwerkern. Die Handlung geht von den ersten tastenden Lösungsversuchen bis zur Erstellung einer Großanlage für eine Produktion von 1500 Tonnen monatlich. Sie zeigt die verschiedenen Laboratorien und Forschungsstellen und raft die Entwicklung von zehn Jahren in ebenso viele Minuten zusammen. Der Zuschauer hat also nicht die Muße, einzelne technische Einrichtungen zu erkennen. Auch von den Färberversuchen, die letzten Endes entschieden, ob es sich um einen beschränkten Absatz für technische Zwecke, oder aber um ein großes Produkt für die Textilindustrie handle, war nichts zu erkennen.

Der Film ist nicht für die Instruktion von Technikern bestimmt. Er wendet sich an das große amerikanische Käuferpublikum. Er will zeigen, welche Arbeit und welchen Aufwand es erfordert, neue Dinge hervorzubringen, die das Leben verschönern und erleichtern. Er will auch zeigen, daß der chemische Fortschritt keine Arbeitsplätze zerstört, sondern im Gegenteil immer mehr Menschen Arbeit und Brot verschafft.

E. HENZOG

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Chemie-Lexikon. Von H. RÖMPP. Dritte, neu bearbeitete Auflage. Band II, L-Z. Seiten 1033-2105. Franckh'sche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart 1953. Gebunden DM 84.-. – Die Anlage des Werkes wurde bei der Besprechung der zweiten Auflage (Chimia 4, 266, 1950, und 5, 242, 1951) mitgeteilt, und der erste Band der dritten Auflage fand ebenfalls eine Würdigung in dieser Zeitschrift (Chimia 6, 248, 1952). Mit dem inzwischen erschienenen zweiten Band liegt nun die vollständige dritte Auflage vor, die gegenüber der zweiten Ausgabe eine gründliche Überarbeitung und Erweiterung erfahren hat. Damit besitzt die chemische Literatur ein dem neuesten Stand von Wissenschaft und Technik angepaßtes wertvolles und zuverlässiges Nachschlagewerk.

H. MOHLER

Die Anwendung der grundlegenden betriebswissenschaftlichen Erkenntnisse im Rechnungswesen der chemischen Industrie. Von H. KÜNG. 119 Seiten. Verlag Wepf & Co., Basel 1952. Geheftet Fr. 14.50. – Der Verfasser, Betriebswirtschaftler und Chemiker, hat sich die Aufgabe gestellt, praktisch verwertbare Grundlagen zur Einführung eines betriebswirtschaftlichen Erfordernisses der chemischen Industrie entsprechenden Rechnungswesens zu schaffen. Behandelt werden Charakter der Leistungserzeugung, Kostenabhängigkeit, Wirtschaftlichkeitskontrolle, Kalkulation und Rechnungswesen in der chemischen Industrie. Das Buch vermittelt dem Betriebschemiker wertvolle Anregungen.

Chemical Engineering Techniques. Von B. E. LAUER und R. F. HECKMAN. 496 Seiten. Reinhold Publishing Corporation, New York 1952. Gebunden \$ 6.00. – Das Buch ist in die sechs Hauptabschnitte: «The Assembly of Materials», «The Preparation of Materials for Reaction», «The Production and Distribution of Energy», «Conditions Affecting the Chemical Reaction», «The Separation and Purification of Materials» und «Further Treatment of Products for Sale, Shipment, Storage, or other Use», gegliedert und richtet sich in erster Linie an Studenten, die sich dem Studium des «Chemical Engineering» zuwenden. Die Darstellung ist klar und setzt keine höhere Mathematik voraus. Die 100 Abbildungen sind sorgfältig ausgewählt. «Visual aids» für den Unterricht können von University Book Store, University of Colorado, Boulder, Colorado (USA), bezogen werden.

Das Phasenkontrastverfahren in der Medizin. Von H.-G. HANSEN, A. ROMINGER und K. MICHEL. 92 Seiten. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1952. Gebunden DM 8.-.

– Das Buch bringt zusammenfassend Ergebnisse, die mit dem Phasenkontrastverfahren auf klinisch-medizinischem Gebiet bisher erzielt worden sind. Es hat sich zur Aufgabe gesetzt, dem Arzt und Kliniker das für ihn vielfach neuartige Beobachtungsverfahren nahezubringen und ihn zu veranlassen, es selbst für seine Zwecke zu verwenden. Es wird eingeleitet von einem von K. MICHEL verfaßten Artikel über Wesen und Praxis des Phasenkontrastverfahrens.

Quantitative Analysis. Elementary Principles and Practice. Von H. DIEHL und G. F. SMITH. 539 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1952. Gebunden \$ 5.-. – Die Verfasser des Werkes, die über vieljährige Erfahrung auf dem Gebiet des Unterrichtes in analytischer Chemie verfügen und auf diesem Gebiet der Chemie auch Forschungsarbeit geleistet haben, bringen im vorliegenden Werk eine sehr instruktive Darstellung der Technik der quantitativen Analyse mit besonderer Betonung physikalischer Methoden.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Introduction to Solid State Physics. Von CH. KITTEL. XIII + 396 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 7.00.

Die Entwicklungsgeschichte der Chemie. 2. Auflage. Von H. E. FIERZ-DAVID. XV + 429 Seiten. Birkhäuser, Basel 1953. Gebunden Fr. 24.95.

Microwave Spectroscopy. Von W. GORDY, W. V. SMITH und R. F. TRAMBARULO. XII + 446 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 8.00.

Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von S. EDLBACHER und F. LEUTHARDT. 10. Auflage, bearbeitet von F. LEUTHARDT. Band II. IV + 307 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1952. Geheftet DM 11.40. (Band I s. Chimia 6, 249, 1952.)

Die Praxis des organischen Chemikers. Von L. GATTERMANN und H. WIELAND. 34. Auflage. XVI + 411 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1952. Gebunden DM 26.-.

Progrès récents de la chromatographie. Deuxième partie: Chimie minérale. Par M. LEDERER. 131 pages. Hermann & Cie., Éditeurs, Paris 1952.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage: Schwefel, System-Nr. 9, Teil B, Lieferung 1. XI + 372 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Kartiert DM 122.50.

Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie. Von BILTZ/KLEMM/FISCHER. 45. bis 47. Auflage. X + 191 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1953. Gebunden DM 10.80.

Quantitative anorganische Analyse in der Technik. Von F. SPECHT. 236 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Gebunden DM 17.80.

Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten. Von G. KORTÜM und H. BUCHHOLZ-MEISENHEIMER. VIII + 381 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1952. Geheftet DM 39.60.

Die Physik der Hochpolymeren. Band II: Das Makromolekül in Lösungen. Von H. A. STUART. XX + 728 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1953. Gebunden DM 89.60.

Der Kesselbetrieb. Herausgegeben von der Vereinigung der deutschen Großkesselbesitzer. 3. Auflage. XV + 528 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1953. Gebunden DM 36.-.

Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939/1946. Band 37/38: Präparative organische Chemie. Von K. ZIEGLER. Teil II und III. 300 und 352 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Broschiert je DM 20.-.

Advances in Catalysis and Related Subjects. Vol. V. Von W. G. FRANKENBURG, V. I. KOMAREWSKY und E. K. RIDEAL. XIII + 487 Seiten. Academic Press, New York 1953. Gebunden S 11.00.

Einführung in die organische Chemie. Von O. DIELS. 15. Auflage. 344 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Gebunden DM 16.-.

Essentials of Physiological Chemistry. Von A. K. ANDERSON. VII + 480 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1953. Gebunden S 5.00.

Arzneimittel-Synthese. Von H. P. KAUFMANN. VII + 834 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1953. Gebunden DM 87.-.

Applied Inorganic Analysis. 2. Auflage. Von W. F. HILLEBRAND, G. E. F. LUNDELL, H. A. BRIGHT und J. I. HOFFMAN. 1034 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1953. Gebunden S 15.00.

Organic Chemistry. 2. Auflage. Von H. GILMAN. Vol. III und IV. XXXVIII + 580 und XXXVIII + 581-1245 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1953. Gebunden je S 8.75.

Condensed Pyridazine and Pyrazine Rings (Cinnolines, Phthalazines, and Quinoxalines). Von J. C. E. SIMPSON. VI + 394 Seiten. Interscience, New York 1953. Gebunden S 12.50.

Technique of Organic Chemistry. Vol. VIII: Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions. Von S. L. FRIESS und A. WEISSBERGER. XXIII + 760 Seiten. Interscience, New York 1953. Gebunden S 12.50.

Crystal Structures. Von R. W. G. WYCKOFF. Section III und Supplement II. Interscience, New York 1953. Einzelblätter in Ringheftung. Section III S 14.50, Supplement II S 4.00.

Extraiti Referate Relazioni

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

Allgemeine chemische Technik Technique chimique générale

66.0... *Quelques exemples de réactions à l'état solide appliquées à l'industrie.* C. LONG, Chim. et Ind. 69, 635-45 (1953). – L'étude de l'état solide, dont les réactions n'étaient utilisées jusqu'à présent qu'en céramique et en métallurgie, peut s'étendre également au domaine de la chimie proprement dite. Ainsi on a obtenu des résultats encourageants avec la fusion aux sels alcalins, comme le carbonate de soude, pour la transformation des oxydes métalliques en sels alcalins solubles dans l'eau, l'extraction d'acide tungstique à partir de poussières provenant de la fabrication de ferro-tungstène, l'extraction de vanadium à partir de scories métalliques, les recherches sur la fabrication du bichromate de sodium et l'utilisation des réactions à l'état solide en chimie analytique. Peu de réactions de chimie minérale échappent à une possibilité d'amélioration par réactions à l'état solide. En chimie organique ces réactions interviennent dans le cas de polymères organiques, dans les transformations allotropiques de carbone et dans la catalyse hétérogène avec catalyseurs solides. C. S.

Allgemeine anorganische Industrien Industries minérales générales

661.46... *Gewinnung von Brom aus Meerwasser.* R. BOCK, Chem.-Ing.-Techn. 25, 245-8 (1953). – Der Bedarf an Brom ist beträchtlich gestiegen, seitdem Äthylenbromid dem Antiklopfmittel Bleitetraäthyl zugesetzt wird, um die Abscheidung von Bleiverbindungen auf den Ventilen der Verbrennungsmotoren durch Bildung des verhältnismäßig leichtflüchtigen Bleibromids zu verhindern. Während in Europa das Brom in genügenden Mengen als Nebenprodukt der Kaliindustrien Deutschlands und Frankreichs zur Verfügung steht, ist dies in den USA nicht der Fall. Dort wird es jetzt aus Meerwasser gewonnen, in welchem es zwar in sehr geringen Konzentrationen, aber in erschöpflichen Mengen vorkommt. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure auf pH 3,5 wird das im Meerwasser enthaltene Brom

mit Chlor frei gemacht und mit Luft ausgeblasen. Nach Reduktion zu Bromwasserstoff mit Schwefeldioxyd wird auf das 3000- bis 4000fache angereichert und auf Brom verarbeitet. C. S.

Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Granal, ein neues metallisches Strahlmittel zur Oberflächenbehandlung von Leichtmetallteilen.* II. P. HÄBERLIN. – +GF+Mitt. 10, Nr. 60, 15-7 (1953). – Um die Nachteile der üblichen Strahlverfahren zu umgehen, wurde von den Georg-Fischer-Werken zusammen mit den Bayerischen Motorenwerken ein neues, metallisches Strahlmittel zur Oberflächenbehandlung von Leichtmetallguß entwickelt. Das Strahlmittel besteht aus einer Al-Legierung und wird mit besonderen Einrichtungen auf gießtechnischem Wege hergestellt, wobei es als Granalie in bestimmter Härte, Kornform und Festigkeit anfällt. Mit Granal bestrahlte Leichtmetallteile weisen gleichmäßige, leicht glänzende Oberflächen auf, die schmutz- und fettabstoßend wirken. Granal, das in zwei Korngrößen (0,7 und 1,5 mm) geliefert wird, besitzt eine gute Zerkümmertungs-festigkeit. H. KELLER

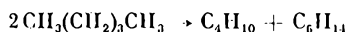
669.71... *Glasemailen auf Aluminium.* Modern Metals 9, 80-3 (1953). – Es wird das Verfahren der Du Pont de Nemours zur Herstellung von Glasemailen auf Al beschrieben, und die Vor- und Nachteile solcher Emailen werden diskutiert. Rein-Al und Al-Mn lassen sich nach einer Reinigung ohne weitere Vorbehandlung emailieren. Die ebenfalls geeigneten Legierungen Al-Mg-Si(61S), Al-Mg-Cr(53S) und Al-5Si werden in einer alkalischen Chromatlösung vorbehandelt. Die feingemahlene Fritte (Pb-haltig) wird in Wasser suspendiert aufgespritzt und bei 520-540° eingebrannt. Es wird eine dünne Grundierung und dann eine oder mehrere Deckschichten eingebrannt, wobei jede Farbe als eigene Schicht eingebrannt werden muß. Die so erhaltenen Überzüge sind beständig gegen Wärmeshock, korrosionsfest und lassen sich schneiden und auf der Metallseite schweißen. Durch Behandlung in 20prozentiger Salpetersäure können die Emailen wieder abgelöst werden (vgl. E. HERMANN in Technica 1, Nr. 5 und 6, 1952.) H. KELLER

669.87... *Gallium*. A. GÄUMANN, Neue Zürcher Ztg. Nr. 1048, 6.5.1953. – Trotzdem die Häufigkeit des Galliums in der Erdkruste (0,0015 %) mengenmäßig ungefähr derjenigen des Bleis entspricht, gilt es als ausgesprochen seltenes Metall, da kein einziges Galliummineral bekannt ist. Das Fehlen von Galliumrohstoffen mit höheren Galliumgehalten verunmöglicht eine einfache großtechnische Herstellung dieses Metalls. Seiner komplizierten Anreicherung und Herstellung wegen kostet heute 1 kg Gallium 10 000 bis 20 000 Franken, also ungefähr soviel wie das Platin. Gallium kann als Kuriosum unter den Metallen bezeichnet werden. Von allen Elementen weist es den größten Flüssigkeitsbereich auf (Schmelzpunkt 29,92°C, Siedepunkt 1983°C). Der Dampfdruck bleibt bis zu hohen Temperaturen verhältnismäßig klein (1720°C = 100 mm Hg). Von den verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten sei erwähnt, daß die ausgezeichneten thermischen Eigenschaften des flüssigen Galliums zu Versuchen ermutigten, dieses Metall oder dessen niedrig schmelzende, korrosionsbeständigere Legierungen (82 % Ga – 12 % Sn – 6 % Zn = 17°C, 76 % Ga – 24 % In = 15,7°C) zum Abtransport der großen Wärmemengen in den Atomkraftanlagen heranzuziehen. C. S.

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

662.73/.74... *Unwirtschaftlichkeit der Gewinnung synthetischer Brennstoffe*. National Petroleum Council, Chem. Eng. News 31, 1088 (1953). – Während zweieinhalb Jahren mit einem Aufwand von \$ 500 000 durchgeführte Versuche haben ergeben, daß für die USA die Gewinnung synthetischen Benzins aus Kohle und Ölschiefer gegenwärtig unwirtschaftlich ist. Gegenüber einem Herstellungspreis von 12 cents für die Gallone Benzin aus Roherdöl ergab sich bei Ölschiefer ein solcher von 14,7 Cents, beim FISCHER-TROPSCH-Verfahren von 29,4 Cents und bei der Hydrierung der Kohle von 36,6 Cents. C. S.

662.75... *Isomerisierung von Pentanen und Hexanen*. B. L. EVERING u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 582–9 (1953). – Die Isomerisierung flüssiger n-Paraffine zu iso-Paraffinen unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid oder anderer FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren hat Bedeutung für die Verbesserung der Octanzahl der Benzine erlangt. Während unter geeigneten Bedingungen die Isomerisierung von Butan ohne Nebenreaktionen glatt vor sich geht, finden bei Pentan und Hexan Neben- und Krackreaktionen in einem Umfang statt, daß die Isomerisierung zu einem sekundären Vorgang wird. Mit Pentan sind die niedrigsiedenden Produkte hauptsächlich das Resultat einer Umlagerung zwischen zwei Molekülen:



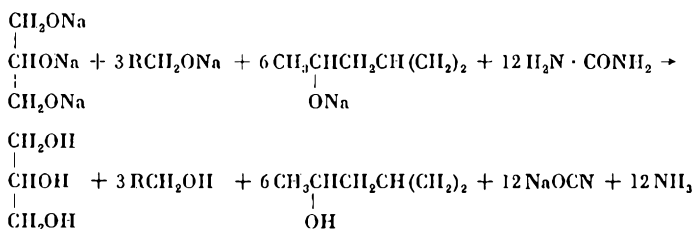
Obschon die Pentane zuerst auf diese Weise reagieren, werden doch daneben geringe Mengen höhersiedender Produkte durch Kracken gebildet. Diese führen zu einem Wasserstoffmangel und fortschreitender Desaktivierung des Katalysators. Kracken und Desaktivierung des Katalysators sind bei Hexan noch ausgesprochen. Pentan kann aber in Gegenwart von Wasserstoff, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Naphthenen und iso-Butan in befriedigender Weise isomerisiert werden, während eine erfolgreiche Isomerisierung von Hexan nur in Anwesenheit von Wasserstoff stattfindet. Olefine heben die Wirkung dieser Inhibitoren auf und beschleunigen die Umlagerung und die Krackvorgänge. Chlorwasserstoff ist ein notwendiger Bestandteil des Katalysators C. S.

662.75... *Überblick über die Olefinisomerisation*. H. N. DUNNING, Ind. Eng. Chem. 45, 551–64 (1953). – Die Isomerisierung der Olefine zu verzweigten Formen ergibt eine deutliche Steigerung der Octanzahl der olefinhaltigen Anteile. Dies ist nicht nur für die Verarbeitung der aus Naphta durch thermisches Kracken erhaltenen olefinreichen Produkte von Bedeutung, sondern auch für die Verbesserung der nach der FISCHER-TROPSCH-Synthese und der durch Destillation von Schieferöl

erhaltenen Benzine. Die Isomerisierung aliphatischer Olefine kann an der Doppelbindung (Verschiebung der Doppelbindung, Cis-trans-Isomerisierung) oder an der Kette (Änderung der Anzahl tertiärer Kohlenstoffatome, Änderung in der Position der tertiären Kohlenstoffatome im Molekül) stattfinden. Die Doppelbindungsomerisierung allein wird durch metallische Katalysatoren in Gegenwart von Wasserstoff katalysiert. Doppelbindungs- und Kettenisomerisierung werden durch saure Katalysatoren deutlich begünstigt. Mit diesen wird unterhalb 250°C hauptsächlich die Isomerisierung an der Doppelbindung bevorzugt, während mit zunehmender Temperatur die Isomerisierung an der Kette in den Vordergrund tritt. Die Einrichtung für die Olefinpolymerisation kann verhältnismäßig klein und billig sein, da sie mit hoher Durchströmgeschwindigkeit vorgenommen werden kann, die Katalysatoren billig und leicht regenerierbar sind, die Ausbeute beinahe quantitativ ist und die Operation bei gewöhnlichem Druck durchgeführt werden kann. C. S.

662.75... *Aluminium-organische Synthese im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe*. K. ZIEGLER, Angew. Chem. 64, 323–9 (1952). – Polymerisation bei Temperaturen von etwa 200°C in Gegenwart von Aluminiumtrialkyl (AlR₃) verwandelt Äthylen und andere Olefine rein katalytisch in höhere Olefine. Das Verfahren wurde bereits halbttechnisch erprobt. C. S.

665.1/3... *Gleichzeitige Erzeugung von Fettalkoholen und Natriumcyanat*. F. O. BARRETT u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 1114–6 (1953). – Beim üblichen Verfahren der Herstellung von Fettalkoholen durch Reduktion mit Natrium entstehen Natriumhydroxyd-Glycerin-Laugen, die für die Seifenfabrikation verwendet werden können. Wo diese Verwendungsart aber nicht erwünscht ist, setzt man das durch Natriumreduktion aus den Estern erhaltene Reaktionsgemisch besser nicht mit Wasser um, sondern nimmt die Zersetzung unter wasserfreien Bedingungen mit Harnstoff vor:



Man erhält so als wertvolles Nebenprodukt das Natriumcyanat, das aus dem Lösungsmedium ausfällt. Aus dem Filtrat wird das Glycerin mit Wasser ausgewaschen und die Fettsäuren abdestilliert. Ein Nachteil ist die langsamere Umsetzung mit Harnstoff, dem aber im Gegensatz zur Umsetzung mit Wasser die Nichtfeuergefährlichkeit gegenübersteht. Als Ausgangsprodukte wurden bisher die Triglyceride Kokosnußöl, Glycerintrioleat, Babassuöl, Palmkernöl, Tallöl, hydriertes Tallöl und Sojabohnenöl ausprobiert. C. S.

668.7... *Synthese von Kresolen*. S. W. ENGLUND u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 189–97 (1953). – Ebenso wie Phenol aus Benzol können aus Toluol Kresole durch Sulfonierung und nachfolgende Alkalischmelze gewonnen werden. C. S.

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

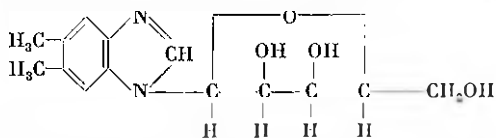
668.8... *Indigosolfarbstoffe*. C. TH. SPEISER, Neue Zürcher Ztg. Nr. 1404, 17.6.1953. – Die Indigosolfarbstoffe, die bekannten Schwefelsäureestersalze von Leukoküpfenfarbstoffen, werden in verschiedenen Ländern im vermehrten Maße zum kontinuierlichen Färben von Stückware aus nativen und regenerierten Zellulosefasern verwendet. Sie haben sich infolge ihrer einfachen Anwendung und der mit ihnen erhaltenen hervor-

ragenden Echtheitseigenschaften zum kontinuierlichen Färben von Stückware bestens bewährt. Die Vorteile der Indigosolfarbstoffe gegenüber den Küpenfarbstoffen, vom kontinuierlichen Standpunkt aus gesehen, sind: einfache Färbereinrichtungen, kein Dämpfen notwendig; gute Egalität der Färbungen, auch bei sehr hellen Tönen; gute Penetration, bedingt durch geringe Substantivität der Farbstoffe; gute Haltbarkeit der Klotzbäder. Die Nachteile sind: der höhere Preis der Indigosolfarbstoffe gegenüber den Küpenfarbstoffen; die Unmöglichkeit, dunkle Töne zu erhalten (ausgenommen Marine).

C. S.

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

615.3... Beitrag zur Kenntnis des Vitamins B₁₂. 1. Mitt. P. KARRER u. a., Helv. Chim. Acta 36, 65-75 (1953). – Die bisher aus Vitamin B₁₂ isolierten kleineren Spaltprodukte sind 1-β-D-Ribofuranosido-5,6-dimethylbenzimidazol



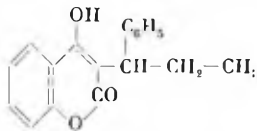
und ein Phosphorsäureester dieser Substanz, ferner β-Aminopropanol sowie Cyanwasserstoffsäure. Alle diese Substanzen wurden nach der Hydrolyse des Vitamins B₁₂ mittels Säuren erhalten, Cyanwasserstoffsäure auch nach Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung. Jetzt wurden durch oxydativen Abbau von Vitamin B₁₂ auch Oxalsäure, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure und Dimethylmalonsäure festgestellt. Da man die beiden zuletzt genannten auch bei der Oxydation von Terpenen und Campher erhält, wurde daraus geschlossen, daß ein Teil der B₁₂-Molekel aus Isoprenresten aufgebaut ist. Vier weitere Säuren (A, B, C und D) konnten noch nicht näher identifiziert werden.

C. S.

615.36... Experimentelle Untersuchungen über das Antikoagulans «Marcoumar» (3-[1'-Phenyl-propyl]-4-oxycumarin) und seinen Antagonisten «Konakion» (synthetisches Vitamin K₁). R. JÜRGENS, Schweiz. med. Wschr. 83, 471-5 (1953). – Im Tierversuch wurden schon mit Bruchteilen von Milligrammen pro Kilogramm mit «Marcoumar» (Roche) nach einmaliger Verabreichung eine gefäßverengende Wirkung mit relativ gleichmäßigem Effekt auf die Prothrombinzeit festgestellt. Bei Überdosierung liegen Blutungsindex, Kapillarresistenz gegenüber den Vergleichpräparaten günstig. Das synthetische Vitamin-K₂-Präparat «Konakion» ist ein zuverlässiger, wirksamer Antagonist gegen alle untersuchten Dicumarol-Analoga.

C. S.

615.36... Über ein neues, hochaktives Antikoagulans mit protrahierter Wirkung. F. KOLLER und H. JAKOB, Schweiz. med. Wschr. 83, 476-9 (1953). – Ein Antikoagulans, das in bisher unerreicht kleinen Mengen wirksam ist und sich durch einen besonders lang anhaltenden Effekt auf die Blutgerinnung auszeichnet, ist das «Marcoumar» (3-[1'-Phenyl-propyl]-4-oxycumarin). Es unterscheidet sich chemisch vom Dicumarol dadurch, daß es nicht zwei, sondern nur eine Oxycumaringruppe enthält:

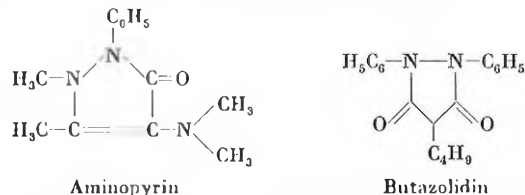


Die erwähnten Eigenschaften erleichtern das Einhalten eines konstanten Prothrombingehaltes. Das Medikament kann sowohl peroral als auch parenteral verabreicht werden. Bei Überdosierung erwies sich das öllösliche Vitamin K₁ als zuverlässiges und rasch wirkendes Antidot.

C. S.

615.78... Butazolidin in der Behandlung rheumatischer Krankheiten. K. HUBER und D. BINSWANGER, Schweiz. med. Wschr. 83, 496-8 (1953). – Im Jahre 1949 wurde das Irgapyrin in die

Behandlung rheumatischer Krankheiten eingeführt. Es besteht aus den folgenden zwei Pyrazolderivaten:



Aminopyrin

Butazolidin

Als wirksames Prinzip des Präparates wurde vor allem das Aminopyrin betrachtet, während das Butazolidin, von dem allerdings auch eine gute antipyretische, analgetische und antiphlogistische Wirkung bekannt war, mehr als Lösungsmittel beigegeben wurde, um so die parenterale Anwendung zu ermöglichen. Bald ergaben aber pharmakologisch-experimentelle Prüfungen, daß Butazolidin mit Sicherheit bessere antiphlogistische Eigenschaften hat, daß es langsamer ausgeschieden wird als Aminopyrin und daß es weniger Nebenerscheinungen aufweist. Auch bei der klinischen Injektionsbehandlung rheumatischer Erkrankungen wurden gegenüber Irgapyrin eher noch bessere therapeutische Resultate bei deutlich geringeren toxischen oder allergischen Nebenerscheinungen erreicht. Im weiteren scheint Butazolidin beim akuten Gichtanfall das Mittel der Wahl zu werden.

C. S.

615.78... Synthese und analgetische Wirkung einiger 4-Phenylpiperidin-(4)-alkylsulfone. 2. Mitt. J. BÜCHER u. a., Helv. Chim. Acta 36, 819-24 (1953). – 1-Methyl-4-(n-acetoxyphenyl)piperidin-(4)-äthylsulfon-hydrohalogenid zeigt bei verminderter Toxizität die gleiche analgetische Wirkung wie Dolantin. Es wurde auch eine Reihe von 1-Toluolsulfonyl-4-phenylpiperidin-(4)-alkylsulfonen mit guter analgetischer Wirkung gefunden.

C. S.

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

663.63... Bakteriologische Studien an Chlor. R. S. INGOLS u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 996-1000 (1953). – Die Wassersterilisation mittels Chlor hat wegen den geringen benötigten Chlormengen und des niedrigen Preises des Chlors weite Verbreitung gefunden. Die Wirkungsweise ist noch immer nicht ganz aufgeklärt. Wegen den geringen wirksamen Chlormengen ist anzunehmen, daß nicht eine Einwirkung auf die Gesamtzellen, sondern nur auf einen Zellbestandteil ausschlaggebend ist. So hat man angenommen, daß sich das Chlor mit dem Sulfhydrylradikal eines der Glucoseoxydationsenzyme verbindet. So sollen auch Hypochlorsäure und Chlordioxyd dadurch wirksam sein, daß sie eine irreversible Bindung mit dem Sulfhydrylradikal eingehen. Mit Monochloramin tritt dieser Vorgang bedeutend langsamer ein.

C. S.

663.63... Trinkwasserdesinfektion durch elementares Jod. SUH LU CHANG und J. C. MORRIS, Ind. Eng. Chem. 45, 1009-12 (1953). – Auch Jod ist ein geeignetes Desinfektionsmittel für Wasser. Es ist gegen alle Arten pathogener Keime innert nützlicher Frist und in einer Konzentration von wenigen Teilen auf eine Million wirksam. Gegenüber den Mitteln, deren Wirkung auf dem Freiwerden von Hypochlorsäure beruht, hat Jod den Vorteil, seine konstante Wirksamkeit auch bei hohen pH-Werten und in Gegenwart von Ammoniak und anderen Stickstoffverunreinigungen des Wassers zu bewahren. Es wird die Verwendung von Tabletten empfohlen, welche neben 20 mg Globalin (Tetraglycinehyperiodid) noch 90 mg Dinatrium-dihydro-pyrophosphat und 5 mg Talk enthalten.

C. S.

663.63... Frischwasser aus Meerwasser durch Sonnendestillation. M. TELKES, Ind. Eng. Chem. 45, 1108-14 (1953). – Frischwasser aus Meerwasser und verunreinigtem Wasser kann in tropischen und subtropischen Gegenden mittels geeigneten Apparaturen durch Destillation unter Auswertung der Sonnenwärme erhalten werden.

C. S.

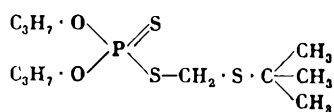
Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schädlingsbekämpfungsmittel

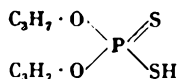
I. Phosphorhaltige Mittel

American Cyanamid Company, New York:

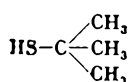
289004 (P 48). S-Tertiärbutyl-0,0-di-n-propyl-dithiophosphorsäureester der Formel



Durch Kondensation des 0,0-Di-n-propyl-dithiophosphorsäureesters der Formel

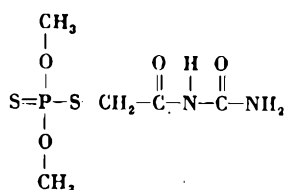


mit dem Tertiärbutylmercaptan der Formel

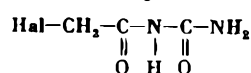


und Formaldehyd.

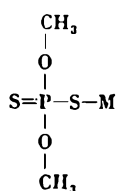
289005 (P 48). Ester der Dithiophosphorsäure der Formel



Durch Umsetzung einer Verbindung der Formel

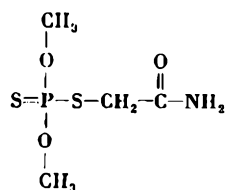


mit einem 0,0-Dimethyl-dithiophosphat der Formel

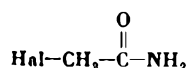


worin M ein Metall bedeutet.

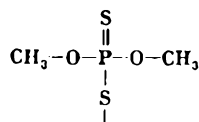
287139 (P 48). S-Carbamylmethyl-0,0-dimethyl-dithiophosphat der Formel



Durch Umsetzung eines Halogenamids der Formel

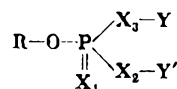


mit einem 0,0-Dimethyl-dithiophosphat mit folgender Atomkonfiguration



J.R.Geigy AG., Basel:

287488 (50). Herstellung eines Schädlingsbekämpfungsmittels durch Kombination eines Phosphorsäureesters der allgemeinen Formel



worin R den Rest eines enolisierbaren Cyclohexandions mit höchstens 10 Kohlenwasserstoffen, X₁, X₂ und X₃ Sauerstoff oder Schwefel und Y und Y' aliphatische Reste bedeuten, mit einem inerten Verteilungsmittel.

2. Halogenhaltige Mittel

Monsanto Chemical Company, St. Louis (USA):

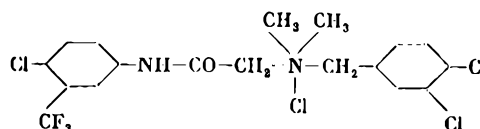
289598 (P 49). Gemisch von Dichlordiphenyl-trichloräthanen. Durch Umsetzung von Chloral mit Chlorbenzol in Gegenwart von Schwefelsäure bei einer Temperatur unter 6°C.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:

289002 (P 49). Verfahren zum Schützen der unterirdischen Teile von Pflanzen gegen Angriffe von Bodenorganismen. Der Boden wird mit Benzylchlorid behandelt.

J.R.Geigy AG., Basel:

288321 (50). Quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



Durch Umsetzung von 3,4-Dichlorbenzylchlorid mit Chloracetyl-4-chlor-3-trifluormethyl-1-anilin und Dimethylamin.

3. Andere Mittel

J.R.Geigy AG., Basel:

289305 (50). Rodentizides Schmelzprodukt, enthaltend zum überwiegenden Teil 3-(α-Phenyl-β-acetyl-äthyl)-4-oxycumarin. Durch Erhitzen von 4-Oxycumarin und Benzalaceton auf mindestens 120°C.

Helge Rosvaenge, Pöcking ü. Starnberg:

286376 (51). Gleichzeitig fungizid, bakterizid und insektizid wirkendes Produkt, enthaltend eine organische Quecksilberverbindung und einen kontaklinsektiziden Stoff.

Pest Control Limited, Bourn (Großbritannien):

288090 (P 50). Fungizide Mischung, enthaltend eine feste Kupferverbindung und einen organischen gelatinierenden Stoff.

288649 (P 49). Verfahren zur Beseitigung starkkriechender Verunreinigungen aus rohen Derivaten der Phenoxyessigsäure, wie z. B. Chlorphenoxyessigsäure (Mittel zur Unkrautbekämpfung). Eine neutrale oder schwach saure Lösung des rohen Phenoxyessigsäurederivates wird mit Permanganat behandelt.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

288092 (P 48). Mittel zur Schädlingsbekämpfung mit einem Gehalt an thermisch verdampfbaren Wirkstoffen. Man stellt durch Vermahlen von Kohle und Ammonnitrat in Gegenwart von Wasser Körner her, welche das Ammonnitrat an der Kohle adsorbiert enthalten, und vermischt diese Körner mit dem thermisch verdampfbaren Wirkstoff.

Sandoz AG., Basel:

287787 (50). Beizen von Saatgut mit wässrigen Lösungen von Alkoxy-alkyl-Quecksilberverbindungen, deren Gehalt an Wasser mindestens 50 % und an Quecksilber mindestens 0,5 % beträgt, wobei die Lösung in Mengen von höchstens 0,6 % vom Gewicht der Körner angewendet wird.

Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt a. M.-Fechenheim:

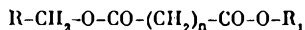
287790 (P 49). Bekämpfung tierischer Schädlinge mit Hydroderivaten von organischen Verbindungen, welche mindestens drei kondensierte Ringe, von denen mindestens einer stickstoffhaltig ist, besitzen.

Rohm & Haas Company, Philadelphia (USA):

289600 (50). 2,4-Dinitro-6-octylphenol-crotonensäureester. Durch Umsetzung von Crotonylchlorid mit 2,4-Dinitro-6-octylphenol.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

287140 (50). Herstellung von Insektenabwehrmitteln durch Vermischen von Estern der allgemeinen Formel



wobei n die Zahl 1 bis 8, R den Rest eines fünfgliedrigen heterozyklischen Ringes, bestehend aus 4 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom, und R_1 einen von Doppelbindungen freien Kohlenwasserstoffrest bedeuten, mit einem Streckmittel.

Textilveredlung

1. Wasch- und Reinigungsmittel

Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf-Holthausen:

286080 (P 49). Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend eine kleine Menge von in Wasser kolloidal löslichen Magnesiumhydro-silikaten mit einem Molverhältnis $MgO : SiO_2$ von 1 : 1 bis 3 : 2.

Nederlandse Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek ten behoeve van Nijverheid, Handel en Verkeer, Den Haag:

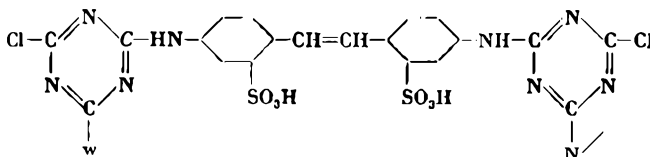
288141 (P 49). Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend neben andern Waschmitteln Oxydationsprodukte von höheren Polyosen mit mindestens 15 Carboxylgruppen pro 100 Monoseeinheiten.

Sandoz AG., Basel:

289042 (50). Waschmittel, enthaltend wasserlösliche Salze von Alkylbenzolsulfonsäuren, die eine Alkylgruppe enthalten, deren Kohlenstoffatomzahl neun bis achtzehn beträgt, und saure Schwefelsäureester von Monoalkyläthern mehrwertiger aliphatischer Alkohole, deren Alkylreste zehn bis zweiundzwanzig und deren Alkylreste zwei bis vier Kohlenstoffatome aufweisen.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

287194 (49). Reinigungsmittel, enthaltend neben einem Waschmittel einen Abkömmling der 4,4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2,2') mit der Atomgruppierung



worin w eine Aminogruppe bedeutet, in welcher mindestens ein Wasserstoffatom durch einen nichtaromatischen Rest substituiert ist.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten:

286081 (P 49). Herstellung eines als Feinwaschmittel geeigneten Gemisches von völlig weißen, praktisch nicht hygroskopischen Alkylbenzolsulfonaten. Man chloriert ein Gemisch von aliphatischen C_{12} -Kohlenwasserstoffen der Siedelage 210 bis 220°C, trennt aus dem erhaltenen Gemisch die Monochloride von den Polychloriden ab, setzt die Monochloride allein mit Benzol um, trennt das entstandene Monoalkylbenzol durch Destillation ab, sulfoniert allein das Monoalkylbenzol und neutralisiert es mit alkalisch reagierenden Natriumverbindungen.

Unilever Limited, Port Sunlight (Großbritannien):

287566 (P 49). Seifenpulver. Man mischt geschmolzene Seife mit Natriumcarbonat, führt die Mischung in Pulverform über und setzt dem so hergestellten Seifenpulver eine kleine Menge feinzerteiltes Calciumcarbonat zu.

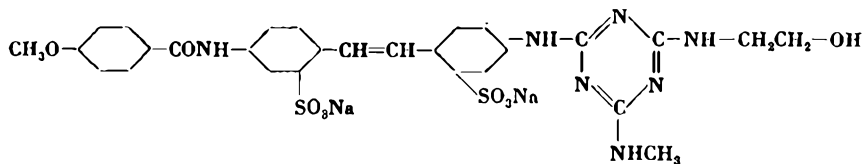
Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M.:

289076 (P 49 und 50). Waschmittel in Stückform, enthaltend organische Abkömmlinge der Phosphorsäuren.

2. Optische Bleichmittel

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

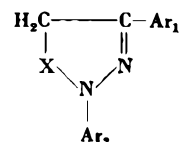
287192 (49). Dinatriumsalz der 4-[(p-Methoxy-benzoyl)-amino]-4'-[2-methyl-amino-4-β-oxyäthylamino-1,3,5-triazyl-(6)-amino]-stilben-disulfonsäure-(2,2') der Formel



Man kondensiert Cyanurchlorid mit dem Natriumsalz der 4-Nitro-4'-amino-stilben-disulfonsäure (2,2'), ersetzt die restlichen Chloratome durch Reaktion mit Monomethylamin und Monoäthanolamin, reduziert die Nitrogruppe zur Aminogruppe und acyliert letztere mit Anisoylchlorid.

Ilford Limited, Ilford (Großbritannien):

288169 (P 49). Herstellung eines optischen Aufhellungsmittels durch Zusatz einer fluoreszierenden Verbindung der allgemeinen Formel



worin X einen zweiwertigen organischen Rest und Ar_1 und Ar_2 aromatische Reste bedeuten, zu einem Träger.

3. Verschiedene Präparate

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

288380 (50). Mittel zum Auflösen von Kalkseifen. Umsetzung von 1 Mol p-Kresol, 2 Mol Formaldehyd und 2 Mol Iminoesigsäure.

288381 (50). Präparat zur Verbesserung der Naßeigenschaften von Färbungen und Drucken, hergestellt aus solchen direktziehenden Farbstoffen, deren Wasserlöslichkeit durch die Anwesenheit von Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen bedingt ist, enthaltend mindestens eine wasserlösliche Kupferverbindung und ein wasserlösliches Kondensat von Aldehyden mit biguanidähnlichen Verbindungen, wie sie durch Erhitzen von Dicyandiamid mit Salzen von aliphatischen oder cyclonaphatischen Aminen mit mindestens zwei Aminogruppen erhalten werden.

J.R. Geigy AG., Basel:

285749 (50). Basischer Polyglykoläther. Durch Umsetzung von Dodecyl-decaglykoläther-schwefelsäureester mit Dimethylamin. Egalisiermittel.

288382 (50). Präparat zum Verbessern der Echtheiten von Färbungen direktziehender Farbstoffe, enthaltend eine wasserlösliche Kupferverbindung und eine höhermolekulare polyquaternäre Ammoniumverbindung, welche durch Einwirkung von aliphatischen Dihalogeniden auf aliphatische tertiäre Polyamine erhalten wird.

Anton Bopp, Meilen:

286455 (49). Imprägniermittel zum Vergüten von Textilfasern und Geweben, bestehend aus einer feinen Dispersion von Diallylphthalat und einem wasserlöslichen Vinylharz in einem flüssigen Medium.

Durand & Huguenin AG., Basel:

288384 (50). Farbstoffpräparat zum Färben und Bedrucken von Textilien mit Diphenylaminschwarz, enthaltend ein Salz einer Sulfaminsäure des p-Aminodiphenylamins und ein Reduktionsmittel.

Société Rhodiaseta, Paris:

287534 (P 50). Bad zum Färben von Erzeugnissen aus Polyvinylderivaten, wie Fäden, Geweben usw., enthaltend einen Farbstoff und dispergiertes Benzylacetat als Hilfsstoff.

A. HALTER

EIWEISSCHEMIE*

Der heutige Stand der chemischen Erforschung der Proteine

Von R. SIGNER

Institut für organische Chemie der Universität Bern

Die Bedeutung der Eiweiße im biologischen Geschehen und in der chemischen Technik rechtfertigt hinreichend das unablässige Bemühen von Generationen von Chemikern, diese hochkomplizierten, zu so vielen Funktionen befähigten Naturstoffe eingehend zu erforschen. Der Umfang der neueren Eiweißchemie spiegelt sowohl die Verschiedenheit der heute bekannten, zahllosen Proteine als auch die Komplikation des molekularen Aufbaues jedes einzelnen Vertreters wieder. Zu welcher Mannigfaltigkeit und Spezifität der physikochemischen und biologischen Eigenschaften das Prinzip des Zusammenbaues sehr weniger Atomarten über eine mäßige Zahl von Atomgruppen zu Makromolekülen führen kann, demonstriert die Natur in keiner andern Verbindungskategorie so eindrucksvoll wie bei den Proteinen.

Trotz dieses Herausragens der Proteine über die andern Verbindungsklassen hat die chemische Forschung in diesem Gebiet die gleichen grundsätzlichen Probleme zu lösen wie in den andern, einfacheren Gebieten, und sie hat im wesentlichen auch nur die gleichen Methoden zur Lösung der Probleme zur Verfügung.

Man hat auch in der Eiweißchemie erstens aus dem naturgegebenen Material, das meistens viele und oft recht ähnliche Moleküle in Mischung enthält, reine Stoffe zu isolieren, also die verschiedenen Molekülarten auseinander zu sondern.

Man wird an zweiter Stelle die Zusammensetzung des Moleküls an den verschiedenen Bausteinen, meist vorwiegend Aminosäuren, die man durch einen geeigneten Abbauprozess freisetzt, qualitativ und wenn möglich quantitativ bestimmen.

Die Ermittlung der gegenseitigen Valenzabsättigung der einzelnen Aminosäurereste, die Bestimmung der Konstitution, ist das dritte Problem.

Aus der Konstitution wird man an vierter Stelle die Eigenschaften des speziellen Proteins herauszulesen versuchen, die chemischen, physikochemischen und wenn möglich auch die biologischen.

An jedem einzelnen Protein wird logischerweise ein Problem nach dem andern in der obigen Reihenfolge

Tab. I. Einige historische Daten der Eiweißchemie

1829	erkennt BRACONNOT die Aminosäure Leucin als Spaltprodukt eines Proteins
1862	kristallisiert HOPPE-SEYLER das Hämoglobin
1880	bis etwa 1910 synthetisieren CURTIUS und FISCHER die ersten aus verschiedenen Aminosäuren zusammengesetzten Polypeptide
1923	erkennt BJERRUM den Zwitterioneneigenschaften der Aminosäuren
1926	kristallisiert SUMNER das erste Ferment (Urease)
1926	isoliert ABEL das erste Proteinhormon (Insulin)
1926	erkennt SVEDBERG die molekulare Einheitlichkeit der Proteine mit der Ultrazentrifuge
1952	ermittelt SANGER viele konstitutionelle Einzelheiten des Insulins

bearbeitet, da jedes folgende die Lösung der vorhergehenden voraussetzt. Die Geschichte der Proteinforschung lehrt selbstverständlich große Phasenverschiebungen, da man natürlich verschiedene Proteine zu recht verschiedenen Zeiten in Angriff nahm und die einzelnen Probleme ungleich lange Zeitspannen zur Lösung benötigten. In Tab. I sind einige wichtige historische Daten der Eiweißforschung zusammengestellt, aus denen nebst der erwähnten Phasenverschiebung auch zu ersehen ist, daß die Eiweißchemie auf ein ähnliches Alter wie die übrigen Zweige der organischen Chemie zurückblicken kann.

Der Grad der Arbeitsfreudigkeit an den Proteinen unterlag im großen geschah einigen ausgeprägten und leicht verständlichen Schwankungen. In einer ersten Periode, in der schon Eiweiße kristallisiert, die Aminosäuren als Bausteine und deren Zusammenbau nach dem Peptidprinzip erkannt wurden, verbreitete sich die Auffassung, die Proteine seien der endgültigen organisch-chemischen Erforschung ebenso zugänglich wie beispielsweise Kohlehydrate und Fette. Um die Jahrhundertwende verringerte sich dieser Optimismus. Die synthetischen Arbeiten von E. FISCHER zeigten die relativ engen Grenzen der Bemühungen, eiweißartige Peptide aus Aminosäuren in bestimmter Reihenfolge herzustellen. Die systematische Untersuchung der Kolloide im allgemeinen führte zur Kenntnis vieler Systeme, bei denen die Teilchengröße etwas sehr Zufälliges, von äußern Bedingungen stark Abhängiges ist, und es schien, wie wenn auch bei vielen Proteinen schwer zu definierende Aggregationen verschiedenartiger Teilchen zu la-

* Die vier folgenden Vorträge wurden am Kurs über Eiweißchemie des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 22. November 1952 in Bern gehalten.

bilen Mizellen eine bedeutende Rolle spielen würden. Dazu kam, daß der organischen Chemie in den neuentdeckten Vitaminen und Hormonen ein biologisch höchst aktuelles Arbeitsgebiet zufiel, dessen Durchforschung mit den klassischen Methoden größere Erfolgsaussichten bot als die «kolloiden Proteine», sobald man diese klassischen Methoden den kleinen Substanzmengen der zugänglichen Wirkstoffe angepaßt hatte. So war etwa um 1920 herum unter den führenden Forschern die Lust, sich mit Proteinen abzugeben, recht klein geworden. Im folgenden zeigte sich aber in der ganzen biochemischen Forschung immer deutlicher, daß eine Vertiefung der verschiedensten Einsichten über Entstehung und Bedeutung der einfacheren Verbindungsklassen nur möglich sei auf der Basis von viel genaueren Einblicken in die Konstitution der Proteine. Die schon den frühesten Forschern auf diesem Gebiet geläufige und im Namen Protein = Urschubstanz des Lebenden festgelegte Auffassung brach erneut durch. Dazu kamen die in Tab. 1 für die Zeitspanne 1920–1930 aufgeführten neuen wissenschaftlichen Einblicke. Man konnte die Erkenntnisse der Iontheorie auf Aminosäuren und Eiweiße anwenden und ihr physikochemisches Verhalten grundsätzlich verstehen. Im osmotischen Verhalten und ganz besonders eindrucksvoll in der Ultrazentrifugenzelle erwiesen viele Proteine ihren Aufbau aus diskreten, stöchiometrisch zusammengesetzten Teilchen, also Molekülen im Sinne der allgemeinen organischen Chemie.

Damit waren die Voraussetzungen für neue systematische Untersuchungen geschaffen, die auch mit überraschender Intensität einsetzten. Viele Fermente und andere biologisch bedeutungsvolle Proteine wurden isoliert, und es erweiterte sich die Kunst, Proteingemische zu zerlegen durch die systematische Untersuchung der Einflüsse des pH, der Ionenstärke, von organischen Fällungsmitteln usw., rasch zu einer besonderen Wissenschaft. Der Bedeutung und dem Umfang dieser Probleme Rechnung tragend, wird H. NITSCHMANN im Rahmen des Kurses die Zerlegung von Proteingemischen in einem besonderen Referat behandeln.

Eine wichtige Rolle spielen bei der Zerlegung von Proteingemischen analytische Kontrollmethoden, die bei jedem Schritt der Aufteilung die Zusammensetzung der Fraktionen an den verschiedenen Komponenten zeigen. Ultrazentrifuge und Elektrophoreseapparatur sind derartige, allerdings kostspielige, aber unentbehrliche Hilfsapparate der Eiweißlabore. Ihre Besichtigung im Physiologischen Institut der Universität Bern im Rahmen der Demonstrationen in der zweiten Hälfte dieses Kurses wird hier durch einige theoretische Erläuterungen vorbereitet.

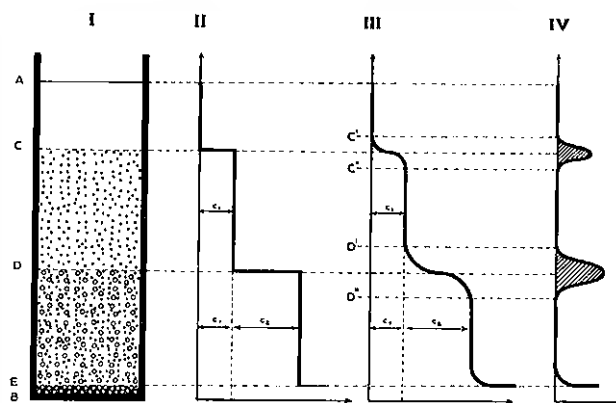


Abb. 1. Sedimentation einer kolloidalen Lösung mit zwei Teilchensorten in der Ultrazentrifugenzelle

In der Ultrazentrifugenzelle werden Kolloidteilchen verschiedener Masse, wie dies Abb. 1 (I) schematisch zeigt, mit verschiedener Geschwindigkeit sedimentiert. Wenn zwei recht unterschiedliche Molekulargewichte vorliegen, aber die Teilchen einer Art unter sich genau gleich sind, stellt sich nach längerer Zentrifugierzeit eine Konzentrationsverteilung gemäß II von Abb. 1 ein. Zuerst in der Zelle ist Lösungsmittel, dann folgt eine Schicht mit den langsamer sedimentierenden Teilchen allein, weiter unten eine mit beiden Teilchenarten in der ursprünglichen Konzentration und zuunterst der aus-zentrifugierte Bodenkörper. Eine geringe Diffusion der Kolloidteilchen an den Orten der Konzentrationssprünge ändert die ideale Kurve II in Abb. 1 in die Kurve III ab. Durch geeignete optische Verfahren läßt sich die Konzentrationsverteilung in der Zelle in jedem Zeitpunkt der Sedimentation photographisch feststellen, wobei Diagramme entsprechend Bild IV von Abb. 1 erhalten werden. Die schraffierten Flächen zeigen den Gewichtsanteil jeder Eiweißkomponente an; die Wanderungsgeschwindigkeit der Glockenkurven ergibt die Sedimentations-

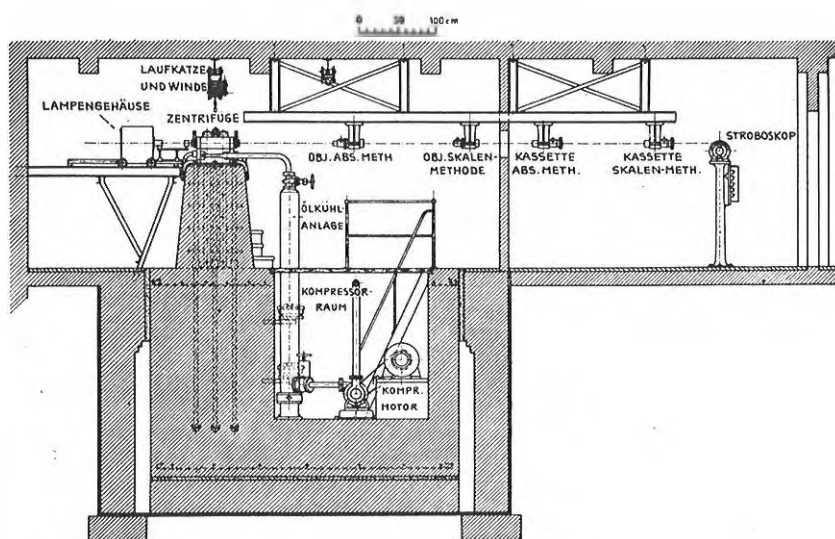


Abb. 2. Schnitt durch eine Ultrazentrifugenanlage aus dem Jahre 1935

geschwindigkeit der entsprechenden Molekülsorten. Die ersten Ultrazentrifugen¹ hatten beträchtliche Ausmaße, wie dies Abb. 2 erkennen läßt. Heute werden diese Apparate schon in großen Serien in viel gedrängterer Form hergestellt (vgl. Abb. 3).

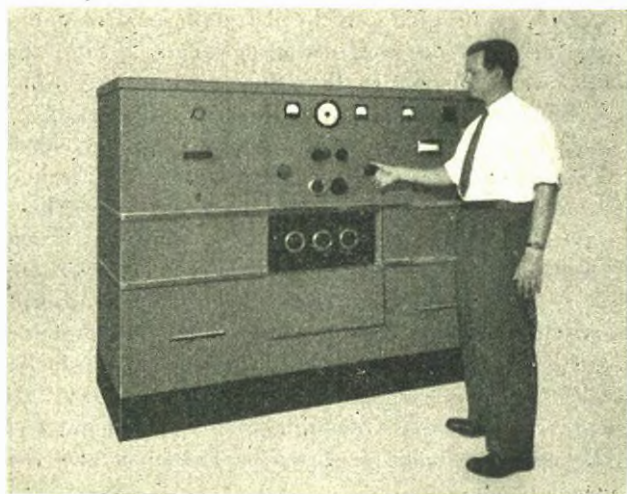


Abb. 3. Neueste Ultrazentrifuge

Bei der Analyse eines Eiweißgemisches durch Elektrophorese werden die einzelnen Teilchensorten zwischen zwei Elektroden auf Grund ihrer verschiedenen elektrischen Ladung mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch die Pufferlösung bewegt. Es treten analog wie bei der Bewegung durch die Zentrifugalkräfte so viele Konzentrationssprünge auf, als Teilchensorten verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit vorliegen, und auch hier kann mit den gleichen optischen Methoden der Gewichtsanteil und die Beweglichkeit jeder Komponente im elektrischen Feld bestimmt werden.

Wenn durch geeignete fraktionierte Fällungen ein Protein zerlegt und eine Fraktion elektrophoretisch einheitlich geworden ist, darf natürlich noch nicht geschlossen werden, daß in dieser Fraktion nur Teilchen einer Art vorliegen. Es können vielmehr noch mehrere

Teilchenarten mit verschiedenen Massen und Ladungen anwesend sein, die zufällig dieselbe Beweglichkeit im elektrischen Feld aufweisen. Die Ultrazentrifuge wird eine solche Substanz in den meisten Fällen als Gemisch erkennen lassen. Hieraus erkennt man die Bedeutung der Kombination von Analysenmethoden bei der Beurteilung der chemischen Einheitlichkeit von Proteinen. Bei den hohen Molekulargewichten dieser Stoffe ist natürlich die Isolierung chemischer Individuen und der Beweis ihrer Reinheit noch viel schwieriger als bei allen niedermolekularen Verbindungen. Neuerdings nehmen in der Proteinchemie auch die chromatographischen Verfahren zur Gemischzerlegung und Einheitlichkeitsprüfung einen wichtigen Platz ein.

In reinen Proteinen läßt sich heute ohne große Mühe und mit beträchtlicher Genauigkeit der Aminosäurebestand ermitteln, dank der großen Leistungsfähigkeit der chromatographischen Methoden².

Die erstaunlichsten Fortschritte der jüngsten Zeit liegen aber im Gebiet der Konstitutionsermittlung der Proteine. Über die auf diesem Gebiet neugeschaffenen Methoden, ihre bisherigen Ergebnisse und ihre Bedeutung in der zukünftigen Proteinforschung berichtet in einem folgenden Referat M. BRENNER.

Ein weiterer Vortrag des Kurses, gehalten von E. LÜSCHER, ist dem modernen Stand der Fermentchemie gewidmet. Es wird damit eines der biologisch bedeutungsvollsten Teilgebiete der Proteinchemie zur Sprache kommen, an dem in den letzten Jahrzehnten mit ganz besonderer Intensität gearbeitet wurde. Wie weit oder – anders betrachtet – wie wenig weit das eingangs erwähnte vierte Ziel der organischen Chemie, die wesentlichen Eigenschaften eines Stoffes auf seine Konstitution zurückzuführen, bei den Proteinen gediehen ist, wird gerade am Stande der Fermentchemie deutlich.

Die verschiedenen Referate dieses Kurses sollen die großen Fortschritte aufzeigen, die in der chemischen Erforschung der Proteine im letzten Vierteljahrhundert erzielt wurden. Sie sollen andererseits aber auch erkennen lassen, daß die Eiweißstoffe trotz der neugeschaffenen Untersuchungsmethoden immer noch zu den problemreichsten und damit interessantesten Verbindungen der organischen Chemie gehören.

¹ THE SVEDBERG und K. O. PEDERSON, *Die Ultrazentrifuge*. Handbuch der Kolloid-Wissenschaft in Einzeldarstellungen, Bd. VII. Dresden und Leipzig 1940.

² Vgl. *Chimia* 5, 246 (1951).

Fraktionierung von Proteingemischen

Von H. NITSCHIMANN

Institut für organische Chemie der Universität Bern

Da in der Natur die Proteine so gut wie nie für sich allein, sondern immer vergesellschaftet mit anderen Proteinen sowie mit niedermolekularen Stoffen vorkommen, besteht die Hauptaufgabe der präparativen Eiweißchemie in der Abtrennung aller dieser Begleiter. Während die Entfernung niedermolekularer Stoffe meist keine

besonderen Schwierigkeiten bietet, ist die Befreiung eines bestimmten Eiweißes von allen begleitenden Proteinen oft ein sehr schwieriges Problem, zu dem das ganze Rüstzeug moderner physikalisch-chemischer Methoden erforderlich ist. Ich möchte Ihnen zeigen, daß die Möglichkeiten zur Fraktionierung von Proteingemischen grund-

sätzlich die gleichen sind, wie wir sie auch bei anderen nichtflüchtigen organischen Stoffen anwenden, daß andererseits aber wegen des hochmolekularen Charakters und der eigenartigen Struktur der Proteine doch besondere Schwierigkeiten auftreten, die man kennen und berücksichtigen muß, wenn man Erfolg bei der Isolierung haben will.

Es gibt eine ganze Reihe von Proteinen, wie Keratin oder Kollagen, die ohne vorherigen Abbau absolut unlöslich in allen Lösungsmitteln sind, weil sie dreidimensional vernetzt sind ähnlich vulkanisiertem Kautschuk oder gehärteten Kunstharzen. Bei solchen Proteinen kann man von einer Isolierung nicht eigentlich sprechen. Man kann sie eventuell von niedermolekularen Begleitern befreien, aber trotzdem können die üblichen Reinheitskriterien auf sie nicht angewendet werden. Wir wollen uns also im folgenden nur mit löslichen Proteinen befassen.

Das Problem der Extraktion der Proteine aus biologischem Material, wie Organen, Pflanzenteilen, Samen usw., kann nicht näher behandelt werden. Besondere Aufgaben stellen sich hier dadurch, daß die Proteine, auf die man es abgesehen hat, in Zellen oder anderen strukturierten Teilchen eingeschlossen sind, die zunächst in geeigneter Weise für die Extraktion aufgebrochen werden müssen. Große Beachtung muß sodann den proteolytischen Enzymen geschenkt werden, die sozusagen regelmäßige Begleiter der Proteine sind. Durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen, durch Zusatz von Inhibitoren und andere Kunstgriffe wird versucht, ihre abbauende Wirkung während der Extraktion auf ein Minimum herabzusetzen.

Die wichtigsten Methoden zur Fraktionierung von Proteingemischen lassen sich in vier Gruppen einteilen. Wir können nämlich für die Abtrennung verwenden:

- Unterschiede der Löslichkeit in geeigneten Medien,
- Unterschiede der Adsorbierbarkeit,
- Unterschiede der elektrischen Ladung,
- Unterschiede der Teilchengröße.

Die Trennungen, die auf den drei zuletzt genannten Eigenschaften beruhen, sind nicht allgemein anwendbar und eignen sich auch nicht zur Bearbeitung beliebig großer Mengen. Ihre Bedeutung liegt vor allem auf analytischem Gebiete. Weitaus am wichtigsten sind, gesamt betrachtet, die Methoden, die Löslichkeitsunterschiede benützen. Wir werden zunächst die drei letzteren relativ kurz behandeln, um uns sodann mit den Trennungsoperationen der ersten Kategorie ausführlicher zu befassen.

I. Trennungen mit Hilfe der Adsorption

Die Adsorption hat bei den Proteinen für ihre Auftrennung bisher nicht eine so große Rolle gespielt wie bei vielen niedermolekularen Stoffklassen. Eine besondere Schwierigkeit besteht darin, daß viele Proteine bei

der Adsorption der Gefahr der Denaturierung ausgesetzt sind. Die Größe der Proteinmoleküle erschwert oder verunmöglicht unter Umständen sogar das Eindiffundieren in die Körner der Adsorptionsmittel, wenn die Porengröße sehr gering ist. Trotzdem hat man seit langem in besonderen Fällen die Adsorption bei der Isolierung von Proteinen verwendet, insbesondere dann, wenn man nur mit sehr geringen Mengen zu arbeiten hatte, wie z. B. bei den Fermenten. WILLSTÄTTER hat bei seinen klassischen Fermentarbeiten die bekannten Adsorptionsmittel, wie Aluminiumoxyd usw., reichlich verwendet. Prothrombin, um einen Vertreter der Plasmaproteine, die dem Vortragenden besonders nahestehen, zu erwähnen, läßt sich z. B. sehr gut und selektiv durch Tricalciumphosphat, Magnesiumhydroxyd oder Bariumsulfat¹ adsorbieren. Gelegentlich benützt man Adsorptionsmittel, um eine Reihe unerwünschter Begleitproteine zu eliminieren. Eine rohe Hämoglobininlösung, wie sie durch Hämolyse von Erythrocyten erhalten wird, läßt sich durch kolloides Aluminiumhydroxyd sehr gut fast vollständig von allen begleitenden Proteinen und von Stroma befreien.

In den letzten Jahren haben auch verschiedene Leute mit beachtlichem Erfolg versucht, Proteingemische mit Hilfe von Adsorptionskolonnen zu trennen. 1948 hat TISELIUS² gezeigt, daß die Adsorption an vielen an sich nicht sehr aktiven Adsorbentien sehr stark erhöht wird, wenn man die Proteine z. B. durch Zusatz löslichkeitsvermindernder Salze bis nahe an ihre Sättigungskonzentration bringt. MITCHELL, GORDON und HASKINS³ haben eine Reihe erfolgreicher Enzymtrennungen mit Hilfe eines «*chromatopile*» aus Papierrundfiltern durchgeführt. Das Proteingemisch wird in einigen Papieren aufgesogen, die zuoberst auf den Pile kommen. Es folgt Elution mit einem Elutionsmittel, dessen Proteinlösungsvermögen stetig gesteigert wird. Über die Anwendung der Verteilungschromatographie, die ja eher zu den Löslichkeitsmethoden gehört, soll später noch etwas gesagt werden. Von besonderem Interesse sind neuere Arbeiten, bei denen höchst spezifische Adsorptionsmittel verwendet wurden. CAMPBELL, LÜSCHER und LERMAN⁴ haben gezeigt, daß man Antigene mit Hauptvalenzbindungen an die Oberfläche fester Adsorptionsmittel, z. B. Cellulose, anhängen kann. Sie haben dazu Cellulose zunächst mit p-Nitrobenzylchlorid veräthert, die Nitrogruppe reduziert und diazotiert. Mit der Diazoniumgruppe wurde schließlich ein Protein, eben das Antigen, angekuppelt. Mit diesem Adsorptionsmittel gelang es ihnen, aus dem Serum gerade den zu diesem Antigen gehörenden Antikörper, ein γ -Globulin, sehr spezifisch herauszuholen. Es werden hier dieselben Kräfte benützt, die bei den sero-

¹ D. M. SURGENOR und J. F. NOERTKER, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3448 (1952).

² A. TISELIUS, Ark. Kem. Min. Geol. 26 B, No. 1 (1948).

³ H. K. MITCHELL, M. GORDON und F. A. HASKINS, J. Biol. Chem. 180, 1071 (1949).

⁴ D. H. CAMPBELL, E. LÜSCHER und I. S. LERMAN, Proc. Nat. Acad. Sci. 37, 575 (1951).

logischen Fällungsreaktionen Antigen und Antikörper zusammenhalten. Auf ähnliche Weise hat ISLIKER⁵ Isoagglutinine unter Verwendung einer Säule, an der Stroma-protein fixiert worden war, isoliert. Man darf hoffen, daß mit dieser Methode insbesondere das überaus schwierige Problem der Auftrennung der γ -Globulin-Fraktion des Plasmas in die einzelnen Antikörper weiter gefördert werden kann.

II. Trennungen auf Grund unterschiedlicher elektrischer Ladung

Die Proteine mit ihren zahlreichen sauren und basischen Gruppen gehören zu den amphoteren, polyvalenten Elektrolyten, deren Ladung eine Funktion des pH ist. Je nach dem pH des Milieus werden sich also die Proteinmoleküle im elektrischen Feld verschieden schnell oder sogar nach verschiedenen Richtungen bewegen. Der schwedische Forscher TISELIUS hat schon vor Jahren die Elektrophorese der Proteine technisch so vervollkommen, daß sie heute eine der allerwichtigsten analytischen Methoden des Eiweißchemikers darstellt. Die Bedeutung der Leistung von TISELIUS wurde durch die Erteilung des Nobelpreises im Jahre 1948 vor aller Welt dokumentiert. Isolieren kann man Proteine mit Hilfe der TISELIUSschen Apparatur leider nur in sehr kleinen Mengen. Dasselbe gilt erst recht für die gewöhnliche Papierelektrophorese. Es ist zwar eine Reihe von Vorschlägen für kontinuierliche elektrophoretische Verfahren zum präparativen Arbeiten gemacht worden, die sich aber nicht durchzusetzen vermochten. Von besonderem Interesse dagegen sind neuere Vorschläge, die von den Erfahrungen mit der Papierelektrophorese ausgehen. Ich erwähne die Anordnung von GRASSMANN und HANNIG⁶, bei welcher über einen vertikal hängenden Bogen Filtrierpapier langsam Puffer-

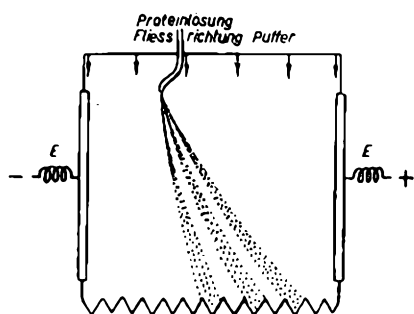


Abb. 1. Kontinuierliche Papierelektrophorese (schematisch)

lösung herabsickert. An einer punktförmigen Stelle wird kontinuierlich etwas Proteinlösung zugeführt, die sich mit dem Puffer im Papier abwärts bewegt. Die Elektroden E liegen an den Seiten des Papierbogens, so daß das

elektrische Feld senkrecht zur Fließrichtung wirkt. Dadurch wird eine Aufteilung des schmalen Flußbandes der Proteine in einzelne Bänder entsprechend der Zahl der Komponenten erreicht. Die von den Zacken am unteren Ende des Papieres abtropfende Flüssigkeit kann in einzelne Gläschen aufgefangen werden (siehe Abb. 1). Eine ähnliche Anordnung ergibt sich, wenn man statt des Papierbogens einen mit Sand gefüllten schmalen Kasten verwendet.

Eine sehr viel versprechende Methode mit besonders hoher Trennschärfe haben KIRKWOOD und Mitarbeiter⁷ entwickelt. Man kann sie als Konvektionslektrophorese bezeichnen, denn die Wanderung der Proteinteilchen im elektrischen Feld wird bei ihr mit einer Konvektionsströmung kombiniert, um die elektrophoretische Trennung zu potenzieren. Die Methode hat demnach große Ähnlichkeit mit der Thermodiffusion für Gase, mit welcher es ja bekanntlich gelingt, weitgehende Auftrennung bei Isotopengemischen zu erreichen. In der Konvektionslektrophoresezelle wandern die Proteinteilchen im elektrischen Feld, im Gegensatz zum U-Rohr nach TISELIUS, in horizontaler Richtung. Es wollen sich deshalb vertikale Dichtegradienten ausbilden, die aber sofort durch eine Konvektionsströmung ausgeglichen werden. Im unteren Teil der Zelle werden deshalb mehr und mehr die am schnellsten wandernden Teilchen angereichert, während sich oben die langsamsten ansammeln. Das Prinzip der Methode geht aus Abb. 2 hervor. Die Me-

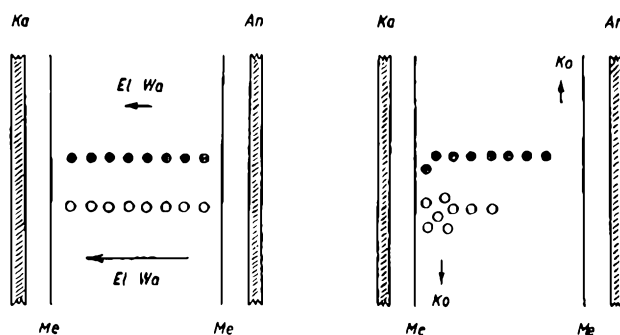


Abb. 2. Wirkungsweise der Konvektionslektrophorese (schematisch). Ka Kathode. An Anode. Me Membran. El Wa Elektrophoretische Wanderung. Ko Konvektion

thode gestattet, auch Proteine, welche sich in der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit nur sehr wenig voneinander unterscheiden, aufzutrennen. Sie arbeitet ohne Materialverlust und äußerst schonend. Die Autoren haben z. B. in der Gruppe der γ -Globuline des Blutplasmas sehr bemerkenswerte Trenneffekte erhalten.

⁵ H. C. ISLIKER, *Résumés du 11^e Congrès International de Biochimie*, p. 393, Paris 1952.

⁶ W. GRASSMANN und K. HANNIG, *Naturwiss.* 37, 397 (1950).

⁷ J. G. KIRKWOOD, *J. Physic. Chem.* 9, 878 (1941); J. R. CANN, J. G. KIRKWOOD, R. A. BROWN und O. J. PLESCHIA, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 1603 (1949); J. R. CANN, D. H. CAMPBELL, R. A. BROWN und J. G. KIRKWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 4611 (1951).

III. Trennungen auf Grund verschiedener Teilchengröße

Die von SVEDBERG entwickelte Ultrazentrifuge, in welcher Proteinmoleküle entsprechend ihrem verschiedenen Gewicht fraktioniert zur Sedimentation gebracht werden können, fehlt heute in keinem der großen und modernen Proteinlaboratorien. Sie ist aber in erster Linie ein analytisches Gerät, das zur Prüfung von Einheitlichkeit und zur Bestimmung von Molekulargewichten unentbehrlich ist. Präparative Abtrennungen können höchstens in kleinem Maßstab durchgeführt werden. Wenn die Unterschiede in der Sedimentationsgeschwindigkeit groß sind, wie z. B. die zwischen Viren und gewöhnlichen Proteinen, bedient man sich jedoch gerne der Zentrifuge, um die schweren Teilchen als Sediment abzutrennen, bevor die leichteren merklich sedimentiert haben. Auch die Ultrafiltration wird nur in besonderen Fällen sehr kleine Proteinmoleküle von sehr großen abzutrennen gestatten.

IV. Trennungen auf Grund von Löslichkeitsunterschieden

Außer den anfangs erwähnten, vernetzten Proteinen vom Typus des Keratins sind alle Proteine in geeigneten wässrigen Medien löslich. Die Wasserlöslichkeit kann nicht ohne weiteres aus dem Molekulargewicht und dem Aminosäurebestand eines Proteins abgeleitet werden. Nicht nur die Gesamtzahl der polaren Gruppen ist entscheidend, sondern ganz besonders auch ihre Konzentration und Verteilung an der Oberfläche der Moleküle.

Bei der Beeinflussung der Löslichkeit durch das Medium sind vier Faktoren von großer Bedeutung:

- das pH,
- der Salzgehalt,
- organische Lösungsmittel und
- die Temperatur.

1. Einfluß des pH auf die Löslichkeit

Ganz allgemein gilt für alle Proteine, ebenso wie für Peptide und Aminosäuren, daß die Löslichkeit beim isoelektrischen Punkt ein Minimum aufweist. Dies ist leicht verständlich, wenn wir bedenken, daß die amphoteren Proteinmoleküle beim isoelektrischen Punkt definitionsgemäß gleichviel positiv wie negativ geladene Gruppen besitzen, deren Wirkungen sich gegenseitig aufheben, so daß das Teilchen als Ganzes ungeladen erscheint. Beim Senken des pH wird aus dem Zwitterion ein Kation, beim Erhöhen des pH ein Anion. In beiden Fällen erhalten die Teilchen alle gleichsinnige Ladung, wodurch, wie allgemein bei Kolloiden, ihre Dispersion im Lösungsmittel begünstigt wird. Es gibt Proteine, deren Löslichkeit in Wasser auch beim isoelektrischen Punkt noch außerordentlich groß ist, nämlich die weitverbreitete Klasse der Albumine. Die Proteine, die beim isoelektrischen Punkt schwer, darüber und darunter aber leicht löslich sind, bilden die Klasse der Globuline. Ein auch

jedem Laien bekanntes Beispiel für diese letzte Gruppe ist das Casein, das sich in der Milch etwa 2 pH-Einheiten über seinem isoelektrischen Punkte befindet. Bei der natürlichen Säuerung der Milch durch Milchsäurebakterien wird das Casein in den isoelektrischen Zustand übergeführt und koagulierte in der bekannten Weise.

Wegen des überragenden Einflusses des pH auf die Löslichkeit sind präparative Arbeiten in der Proteinchemie heute ohne ein elektrisches pH-Meßgerät kaum mehr denkbar. Die normalen Indikatorpapiere geben keine exakten Werte, da die Umschläge der Indikatoren durch Proteine mehr oder weniger beeinflusst werden.

2. Einfluß der Salze auf die Löslichkeit

Aminosäuren, Peptide und Proteine zeigen alle ein prinzipiell analoges Verhalten, indem mit steigender Salzkonzentration die Löslichkeit zunächst ansteigt, durch ein Maximum geht und dann wiederum abfällt, wie es in Abb. 3 schematisch dargestellt ist. Selbstverständ-

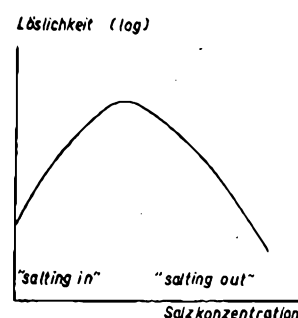


Abb. 3. Beeinflussung der Löslichkeit von Proteinen durch Salze (schematisch)

lich zeigen die Kurven von Fall zu Fall in ihrem Verlaufe, was Steilheit und Länge der beiden Schenkel und Lage des Maximums anbelangt, sehr große Unterschiede. Das Maximum kommt dadurch zustande, daß sich zwei verschiedene Salzeffekte überlagern, die in ihrer Wirkung entgegengesetzt sind. Sie werden in der angelsächsischen Literatur, welche in den letzten drei Jahrzehnten besonders wichtige Beiträge zur physikalischen Chemie der Proteine geliefert hat⁸, als «salting in» und «salting out» bezeichnet. Wenn man im Deutschen auch schon lange vom «Aussalzen» sprach, hat sich doch bis jetzt die Übersetzung «Einsalzen» nicht richtig eingebürgert, weshalb sich auch in deutschsprachigen Arbeiten meist die englischen Ausdrücke finden.

a) «Salting in». Dieser Effekt ist bei den Globulinen, die bei ihrem isoelektrischen Punkt sehr schwer löslich sind, schon lange wohl bekannt. Er dominiert bei kleinen Salzkonzentrationen. Jedem Kliniker ist beispielsweise bekannt, daß Plasma oder Serum beim Verdünnen mit destilliertem Wasser Trübungen oder sogar Ausfällungen

⁸ E. J. COHN und J. T. EDSALL, *Proteins, Amino Acids and Peptides as Ions and dipolar Ions*, Reinhold, New York 1943.

gibt, weil für einige der Globuline die Salzkonzentration, die nötig ist, um sie in Lösung zu halten, unterschritten wird. Die Löslichkeitserhöhung kommt durch die Ionenwolken, die sich um die polaren Gruppen der Proteinmoleküle bilden, zustande und kann auf Grund der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der starken Elektrolyte theoretisch gedeutet werden.

Die verschiedenen Salze wirken unspezifisch im «salting in»-Effekt, sofern die Ionen keine festen Komplexe mit dem Protein bilden. Dagegen ist ihre Wertigkeit von großem Einfluß, indem mehrwertige Ionen stärker als einwertige Ionen wirken. Die löslichkeitserhöhende Wirkung der Salze kann durch folgende Formel wiedergegeben werden.

$$\log \frac{L}{L_0} \text{ proportional } \frac{I'}{2}$$

Dabei bedeutet L die Löslichkeit mit Salz,

L_0 die Löslichkeit ohne Salz und

$\frac{I'}{2}$ die Ionenstärke.

I' ist gegeben durch:

$$I' = \sum c_i z_i^2,$$

worin c_i die molare Konzentration der einzelnen Ionen und z_i ihre Wertigkeit bedeutet.

Man sieht ohne weiteres, daß die Ionenstärke für Salze, die aus zwei einwertigen Ionen aufgebaut sind, wie NaCl, gleich der Normalität wird. Wenn mehrwertige Ionen vorhanden sind, wird die Ionenstärke aber größer als n . Die Salzkonzentrationen werden in der Eiweißchemie heute wegen der obigen Beziehung mehr und mehr durch die Ionenstärke und nicht mehr durch die Normalität ausgedrückt.

b) «Salting out». Die Wirkung des «salting out»-Effektes läßt sich durch folgende Näherungsformel ausdrücken:

$$\log L = \beta - K_s \frac{I'}{2}$$

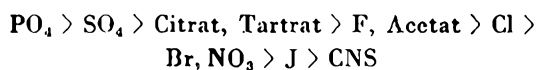
Hierin ist L Löslichkeit,

β eine Konstante,

K_s die sogenannte Aussalzkonstante und

$\frac{I'}{2}$ die Ionenstärke.

Im «salting out»-Effekt wirken die Salze nun recht verschieden, d. h. K_s ist nicht nur von Protein zu Protein verschieden, sondern hängt auch noch vom Salz bzw. den Ionen ab. K_s ist dagegen unabhängig vom pH und von der Temperatur. Es sind besonders die Anionen, welche bei der Größe des «salting out»-Effektes eine große Rolle spielen. Ordnet man die gebräuchlicheren Anionen nach abnehmendem K_s , so findet man folgende Reihe



Bei dieser Reihe handelt es sich um die aus der Kolloidchemie bekannte HOFMEISTERSche Reihe (1888). Die stark aussalzend wirkenden Ionen sind auch die, die am stärksten hydratisiert sind; der Effekt muß deshalb durch eine Verminderung der Aktivität des Wassers in der Proteinlösung durch diese Ionen erklärt werden. Bei den Alkaliionen nimmt die aussalzend wirkende Wirkung mit steigendem Atomgewicht zu. Bei den Endgliedern insbesondere der Anionenreihe ist die aussalzend wirkende Wirkung so gering, daß der «salting in»-Effekt bis zu hohen Konzentrationen überwiegt. Solche Salze, wie z. B. Lithiumjodid und Lithiumrhodanid, sind deshalb in hohen Konzentrationen außerordentlich wirksame Mittel zur Dispergierung von Proteinen. Selbst weitgehend kristalline und äußerst schwer lösliche Proteine, wie z. B. das Seidenfibroin, lassen sich in konzentrierten Lösungen dieser Salze auflösen. Bei globulären Proteinen muß man damit rechnen, daß ihre Wirkung auch in die Struktur des Moleküles eingreift, indem sie die Falten der Peptidkette öffnen und so Denaturierung bewirken.

c) Beeinflussung der Löslichkeit durch komplexbildende Ionen. Wenn Ionen fest ans Protein gebunden werden, so können Löslichkeitsveränderungen resultieren, die nichts mit dem «salting in»- oder «salting out»-Effekt zu tun haben. Es ist klar, daß die Wirkung in diesem Falle je nach Protein und nach der Natur des angelagerten Iones sehr verschieden sein wird. In der Eiweißchemie spricht man bei solchen Kombinationen zwischen Protein und einfacheren Ionen gewöhnlich von Komplexbildung, ohne zunächst zu unterscheiden, ob es sich wirklich um einen Komplex im Sinne der WERNERSchen Theorie handelt oder nicht. Die fällende Wirkung gewisser Schwermetallionen (Cu, Hg, Pb usw.) ist seit langem bekannt und wird zum Teil benützt, um unerwünschte Proteine aus Lösungen zu eliminieren. Es gibt auch komplexbildende Anionen, die zum Teil sehr schwer lösliche Niederschläge mit Proteinen ergeben, wie Trichloressigsäure, Sulfosalicylsäure, Phosphorwolframsäure, Metaphosphorsäure und andere polyvalente Säuren. Die Trichloressigsäure wird heute besonders viel verwendet, um in biologischem Material den sogenannten Nichtproteinstickstoff (NPN) zu bestimmen. Es muß allerdings gesagt werden, daß man nicht genau weiß, wo in der Reihe Protein-Pepton-Peptid-Aminosäure die fällende Wirkung der Trichloressigsäure aufhört. Von besonderer biologischer Bedeutung ist das Bindungsvermögen vieler Proteine für Calcium. Im Blutplasma ist ein großer Teil des Calciums an die Proteine, vor allem gewisse Globuline, gebunden, was durch Analyse der Ultrafiltrate leicht festgestellt werden kann. Die Calciumbindung durch das Casein ist besonders bekannt, kommt doch die Bildung der submikroskopischen kugligen Aggregate, die der Magermilch die weiße Farbe erteilen, durch die assoziierende Wirkung des Calciums zustande.

Neuerdings werden komplexbildende Metallionen zur fraktionierten Fällung von Plasmaproteinen vorgeschla-

gen. Die Schule von Professor E. J. COHN in Boston (USA)⁹, auf deren bahnbrechende Arbeiten zur Auftrennung dieses Proteinsystemes noch zurückgekommen wird, hat gezeigt, daß mit Zink (15 m-molar) aus dem Plasma ohne Veränderung des pH fast alle Globuline ausgefällt werden können. Das Filtrat, das im wesentlichen von den Eiweißen nur noch das Albumin enthält, läßt sich mit Hilfe von Kationenaustauschern leicht vom Zink befreien und stellt dann eine Lösung dar, die für Transfusionen sehr geeignet sein dürfte. Sie wird von der COHNschen Schule als «stable plasma protein solution» (SPPS) bezeichnet, weil sie sich erhitzen läßt, ohne zu koagulieren. Sie wird zurzeit in den USA klinisch getestet. Der Zinkniederschlag der Globuline kann durch Zusatz niedermolekularer Stoffe, die mit Zink Komplexe eingehen (Citrat, Komplexone), leicht in Lösung gebracht und dann weiter fraktioniert werden.

3. Einfluß organischer Lösungsgenossen auf die Löslichkeit

Organische, mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie Alkohol, Aceton und Äther, setzen, sofern sie die Dielektrizitätskonstante des Mediums vermindern, die Löslichkeit der Proteine in der Regel herab. Die fällende Wirkung solcher Stoffe wird schon seit langem in der Eiweißchemie verwendet. Die Löslichkeitsverminderung ist gewöhnlich um so größer, je höher die Konzentration beispielsweise an Alkohol ist, ausgenommen bei der Gruppe der Prolamine (in Getreidekörnern), die ein Löslichkeitsmaximum bei Alkoholkonzentrationen von 60 bis 80 % aufweisen. Diese Proteine enthalten besonders viel Prolin und relativ wenig saure und basische Gruppen.

Der Einfluß der Elektrolyte bleibt in alkohol- oder acetonhaltigem Wasser erhalten. Im «salting in»-Gebiet ist die relative Löslichkeitserhöhung durch die Salze sogar größer als in reinem Wasser.

Organische Verbindungen, die die Dielektrizitätskonstante heraufsetzen, wie Aminosäuren und andere Zwitterionen, Formamid, Harnstoff usw., erhöhen die Löslichkeit der Proteine in Wasser. In hoher Konzentration lösen aber manche nicht nur die Nebenvalenzbindungen zwischen den Molekülen, sondern zum Teil auch die innerhalb der Moleküle. Die Auflösung des Proteins ist dann mit einer Denaturierung verbunden. Besonders beim Harnstoff ist diese Wirkung wohl bekannt.

Die Beeinflussung der Löslichkeit eines Proteins durch ein anderes Protein wird besonders dann groß sein, wenn das pH der Lösung zwischen den isoelektrischen Punkten der beiden Proteine liegt. Das eine ist dann Kation, das andere Anion, was zur Bildung einer schwer löslichen Verbindung zwischen ihnen führen kann. Fraktionierte Fällungen werden deshalb im allgemeinen bei pH ausgeführt, bei denen alle Proteine gleichsinnig geladen sind.

⁹ E. J. COHN et al., J. Amer. Chem. Soc. 72, 465 (1950); E. J. COHN in *Blood Cells and Plasma Proteins—Their State in Nature*, edited by J. L. TULLIS, Academic Press, New York 1953.

4. Verfahren

Bei der Ausarbeitung eines Fraktionierschemas auf Grund von Löslichkeitsunterschieden für ein noch nicht genau bekanntes Proteinsystem steht man vor dem Dilemma, daß man über die Löslichkeiten der einzelnen Komponenten Bescheid wissen sollte. Um diese Löslichkeiten aber zu bestimmen, sollte man die einzelnen Proteine zuerst rein dargestellt haben. Das Ausarbeiten von Trennrezepten erfordert deshalb immer eine sehr große Anzahl von empirischen Versuchen. Bei der Verfolgung des Hauptzieles, das in der Erreichung maximaler Trenneffekte besteht, darf nicht außer acht gelassen werden, daß man alles vermeiden muß, was zur Denaturierung der einen oder anderen Komponenten führen könnte. Die wichtigsten Faktoren, die Denaturierung bewirken können, sind: erhöhte Temperatur, extreme pH-Werte, organische Lösungsmittel in höheren Konzentrationen, wasserstoffbindungsspaltende Stoffe, wie Harnstoff, Phenol usw., Oberflächenkräfte. Auch gewöhnliches Trocknen ist für manche Proteine gefährlich, weshalb prinzipiell stets die Gefriertrocknung angewendet werden sollte.

Beim Trennen auf Grund von Löslichkeitsunterschieden kann man entweder fraktioniert fällen oder fraktioniert extrahieren. Das letztere Verfahren wird seltener angewendet, da man damit rechnen muß, daß eventuell ein Teil der leicht löslichen Proteine im Bodenkörper eingeschlossen bleibt. Das Extrahieren hat dafür den Vorteil, daß erfahrungsgemäß die Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Bodenkörper, soweit der letztere eben zugänglich ist, schneller erreicht wird. Gewöhnlich wird mit einer Lösungsmittelphase gearbeitet, jedoch besteht prinzipiell auch die Möglichkeit, mit zwei nicht mischbaren flüssigen Lösungsmittelphasen zu arbeiten. Wir kommen darauf später zurück.

Die klassischen Verfahren benutzen hauptsächlich die Ausfällung beim isoelektrischen Punkt (nur für Globuline) und das Aussalzen, wobei vor allem die folgenden Salze viel gebraucht werden: Ammoniumsulfat,

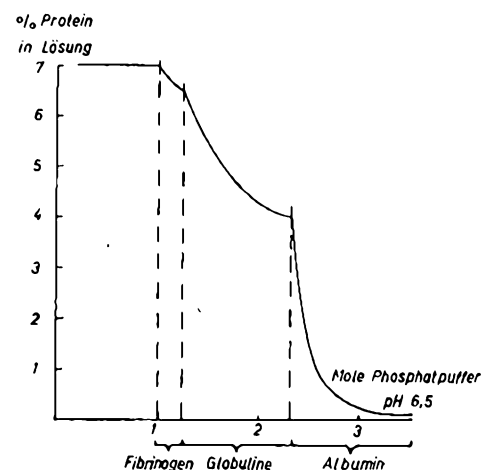


Abb. 4. Aussalzkurve des Blutplasmas (Mensch)

Natriumsulfat, Natriumchlorid und Phosphatpuffer. In Abb. 4 ist das Verhalten von Blutplasma bei steigenden Zusätzen von Salz (Ammoniumsulfat oder Phosphat) wiedergegeben. Die Ausfällkurve zeigt drei deutlich ausgeprägte Stufen. Die oberste ist dem Fibrinogen, die zweite den Globulinen und die dritte dem Albumin zuzuschreiben. Die Aufnahme solcher Aussalzkurven zur Charakterisierung pathologischer Blutbilder ist von LEUTHARDT und WUHRMANN¹⁰ in die Klinik eingeführt worden. Die Globuline, deren es mehrere gibt, erleiden durch das Aussalzen keine starke Fraktionierung und können auch bei wiederholtem Fällen mit Salz nur mangelhaft voneinander getrennt werden. Die Niederschläge enthalten naturgemäß große Mengen Salz, von denen sie nur durch Dialyse oder Elektrodialyse getrennt werden können. Die Notwendigkeit der Dialyse erweist sich als ein großer Nachteil, wenn die Fraktionierung in technischem Maßstabe durchgeführt werden soll. Diese Schwierigkeit fällt weg, wenn bei kleinen Salzkonzentrationen, d. h. im «salting in»-Gebiet mit Alkohol oder ähnlichen organischen Lösungsmitteln gefällt wird. Alkohol kann nämlich zusammen mit dem Wasser durch Gefriertrocknung entfernt werden. Der enorme Vorteil, den die Verwendung von Alkohol bei der Verarbeitung von großen Mengen bringt, ist von E. J. COHN (Boston, USA) erkannt worden. Er hat während des Zweiten Weltkrieges mit einem großen Mitarbeiterstab und mit Unterstützung staatlicher Stellen eine Methode der Fraktionierung von Blutplasma mit Alkohol ausgearbeitet, die zuerst in den USA und später auch in zahlreichen andern Ländern zur Fabrikation klinischer Präparate angewendet worden ist und noch angewendet wird¹¹.

Durch eine Reihe von fraktionierten Fällungen und Extraktionen bei genau vorgeschriebenen pH, Ionenstärken und Alkoholkonzentrationen kann das Plasma nach dem COHNSchen Verfahren in zahlreiche Fraktionen zerlegt werden, die zum Teil elektrophoretisch rein oder sogar kristallisiert erhalten werden können. Dabei ist es wichtig, daß, sobald Alkohol im System enthalten ist, durchwegs bei tiefen Temperaturen (0–5°) gearbeitet wird, um eine Denaturierung der Proteine zu verhindern. In Tab. 1 sind die Fällungsbedingungen für die Zerlegung des Plasmas in die Hauptfraktionen wiedergegeben.

Dabei wird so vorgegangen, daß die Fällung der Fraktion I durch Zentrifugieren abgetrennt wird und alsdann das Zentrifugat auf die Fällungsbedingungen für Fraktionen II + III gebracht wird usw.

Um elektrophoretisch einheitliche Präparate zu erhalten, müssen die Hauptfraktionen durch weitere Fraktionierung unterteilt werden. Folgende Komponenten

Tab. 1. Plasmafraktionierung nach COHN (Methode 6)

Fraktion	Fällungsbedingungen				
	Protein-Konzentration %	C ₂ H ₅ OH-Konzentration %	pH	Ionenstärke	Temperatur
I	5,1	8	7,2	0,14	–3°
II + III	3,0	25	6,8	0,09	–5°
IV	1,6	40	5,8	0,09	–5°
V	0,8	40	4,8	0,09	–5°

haben sich bisher als klinisch wertvoll erwiesen: Fibrinogen und Fibrin (Fraktion I), Prothrombin bzw. das aus ihm herstellbare Gerinnungsferment Thrombin (Fraktion II + III), γ -Globulin, in welchem die Antikörper und Immunproteine enthalten sind (Fraktion II + III), und schließlich Albumin, das zur Hauptsache den kolloidosmotischen Druck des Blutes ausmacht und somit ein hervorragendes Mittel zur Schockbekämpfung darstellt. Auf die klinische Bedeutung dieser Fraktionen hier näher einzutreten, ist nicht möglich. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die beiden wichtigsten Präparate, nämlich humanes Albumin und γ -Globulin, seit einiger Zeit auch in der Schweiz, und zwar durch das Zentrallaboratorium des *Blutspendedienstes des Schweizerischen Roten Kreuzes* in Bern, hergestellt und abgegeben werden.

Eine fraktionierte Ausfällung von Globulinen ist prinzipiell auch ohne irgendwelche Fällungsmittel durch Senkung der Ionenstärke in der Lösung auf genügend kleine Werte möglich. A. R. REID und F. JONES¹² haben gezeigt, daß man mit Hilfe einer geeigneten Mischung von Kationen- und Anionenaustauschern im Serum die Ionenstärke sukzessive so weit herabsetzen kann, daß die Globuline fraktioniert ausfallen. Diese Methode ist bisher noch nicht im großen für die Plasmafraktionierung verwendet worden, scheint uns aber vielversprechend zu sein.

Zerlegungen von Proteingemischen mit Hilfe von zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln sind bisher erst wenige durchgeführt worden. Das Hauptproblem ist hier, zwei Phasen zu finden, die beide ein Lösungsvermögen für die Proteine besitzen und die keine denaturierende Wirkung ausüben. Natürlich müssen sich die zu trennenden Proteine durch ihre Verteilungskoeffizienten für die beiden Phasen unterscheiden. Je weniger sie dies tun, desto mehr Trennstufen müssen angewendet werden. In der methodischen Ausführung hat man deshalb alle Möglichkeiten von der Verwendung des Scheidetrichters über die Gegenstromextraktion bis zur Verteilungschromatographie in Betracht zu ziehen. MARTIN und PORTER¹³ haben Ribonuclease verteilungschromatographisch unter Verwendung von Wasser / (NH₄)₂SO₄ und Cellosolve an Kieselguhr als Träger zerlegt. SIGNER

¹⁰ F. LEUTHARDT und F. WUHRMANN, *Klin. Wschr.* 17, 409 (1938); F. WUHRMANN und CH. WUNDERLY, *Die Bluteiweißkörper des Menschen*, 2. Auflage, Verlag Schwabe, Basel 1952.

¹¹ Zusammenfassungen: E. J. COHN, *Experientia* 3, 125 (1947); E. J. COHN in *Advances in Military Medicine*, Boston 1948, Band I; J. T. EDSALL, *Advances in Proteinchemistry* III, 383 (1947).

¹² A. R. REID und F. JONES, *Ind. Eng. Chem.* 43, 1074 (1951).

¹³ A. J. P. MARTIN und R. R. PORTER, *Biochem. J.* 49, 215 (1951).

und WALTHER¹⁴ berichten über die Zerlegung von Casein in seine Fraktionen mit Hilfe von Wasser und Phenol im Scheidetrichter. Sie weisen dabei auf die wichtige Tatsache hin, daß die beiden Phasen durch geeignete Zusätze (in diesem Falle Alkohol) bis kurz vor die Homogenisierung gebracht werden müssen, wenn man die sonst außerordentlich störende emulgierende Wirkung des Proteins vermeiden will. HARFENIST und CRAIG¹⁵ haben in ihrem vielstufigen Gegenstromextraktor mit den Phasen 2-Butanol und 1prozentige wässrige Dichloressigsäure Insulinpräparate zerlegt. Sie konnten dabei zeigen, daß auch kristallisierte Handelspräparate sich bei diesem Trennverfahren als nicht einheitlich erweisen. Die Gegenstromextraktion mit sehr viel Stufen darf nach ihren Untersuchungen heute als die empfindlichste der physikalisch-chemischen Methoden angesehen werden, wenn es sich darum handelt, Proteine auf Einheitlichkeit zu prüfen.

V. Kristallisation von Protein

Bekanntlich gewinnt ein Stoff, wenn er als wohl-definiertes Individuum betrachtet werden soll, bei den Chemikern sehr an Ansehen, wenn er sich kristallisieren läßt. Tatsächlich sind schon sehr viele Proteine zur Kristallisation gebracht worden, wobei es sich vielleicht zur Hälfte um Fermente handelt. Wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit der großen Proteinmoleküle ist das Kristallwachstum im allgemeinen sehr langsam, und man darf deshalb nur mit kleinen Übersättigungen arbeiten, wenn man die Ausscheidung in amorphem Zustande vermeiden will. Um die nötige Übersättigung herbeizuführen, benützt man vor allem Salze oder organische Lösungsmittel, Verschiebungen des pH und – seltener – Verschiebungen der Temperatur. Die Veränderung dieser Bedingungen hat aus den oben erwähnten Gründen sehr langsam zu geschehen. Fällende Zusätze sind ganz allmählich zu machen oder vielleicht sogar durch eine Membran zudialysieren zu lassen. Da die

Oberfläche eines Proteinkristalles stark absorbierend auf alle möglichen Begleitsubstanzen, auch auf andere Proteine, wirkt, ist im allgemeinen erst nach weitgehender Vorreinigung Erfolg bei Kristallisationsversuchen zu erwarten. Es gibt allerdings auch Fälle, wo Lösungsgenossen die Kristallisation sehr erleichtern, indem sie selber mit in dem Kristall eingebaut werden. Humanes Albumin beispielsweise läßt sich erst nach Zusatz sehr kleiner Mengen von Dodecanol oder Mercuriionen leicht kristallisieren. Es gibt aber auch Proteine, die aus ihrem natürlichen Milieu mit großer Leichtigkeit direkt zur Kristallisation gebracht werden können. Bei der Hämolyse von Pferde-Erythrocyten z. B. pflegt das Hämoglobin regelmäßig spontan auszukristallisieren.

Die Bedeutung des kristallisierten Zustandes darf nicht überschätzt werden. Nicht nur enthalten diese Kristalle alle reichlich Wasser, mit welchem auch niedermolekulare Stoffe mit eingebaut werden können, sondern es sind auch viele Fälle bekannt, wo ähnliche Proteine zu Mischkristallen zusammentreten. Es sei an die schon zitierten Untersuchungen von HARFENIST und CRAIG erinnert, nach denen sich kristallisierte Insulinpräparate als inhomogen erwiesen haben. Der kristallisierte Zustand wird natürlich bei der Präparation eines Proteins immer angestrebt, bietet aber keine Gewähr für absolute Einheitlichkeit.

Der strenge Beweis, daß ein Protein einen chemisch reinen Stoff darstellt, ist eine der schwierigsten Aufgaben und kann heute vielleicht überhaupt noch nicht mit absoluter Sicherheit geführt werden. Man wird stets eine Reihe von verschiedenen Reinheitskriterien verlangen müssen, unter denen folgende die wichtigsten sind: Einheitlichkeit der Teilchengröße (Ultrazentrifuge und Diffusion), elektrophoretische Einheitlichkeit bei verschiedenen pH, Unabhängigkeit der Löslichkeit von der Bodenkörpermenge, Einheitlichkeit bei der Gegenstromextraktion, Unmöglichkeit der Zerlegung in serologisch differenzierbare Anteile. Wenn alle diese Kriterien erfüllt sind, ist es immer noch denkbar, daß die Proteinmoleküle in ihrem Feinbau ganz kleine Differenzen aufweisen, ohne daß wir das mit den heute zur Verfügung stehenden Prüfmethoden feststellen können.

¹⁴ R. SIGNER und J. O. WALTHER, siehe Dissertation von J. O. WALTHER, Bern 1952.

¹⁵ E. J. HARFENIST und L. C. CRAIG, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3083 (1952).

Strukturanalyse von Polypeptidketten

Von M. BRENNER

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

Die Vorstellung, welche man sich über den Bau von Eiweißverbindungen macht, geht davon aus, daß α -Aminosäuren die Fähigkeit besitzen, durch Polykondensation unter Austritt von Wasser Ketten zu bilden. Solche Ketten – man nennt sie gewöhnlich Polypeptide – stellen ihrerseits offensichtlich die Bauelemente dar, aus denen durch Ausbildung von Querverbindungen, Faltung und Assoziation Eiweißmoleküle entste-

hen¹. Die letzteren sind hochorganisierte, mehr oder weniger starre² Gebilde; es ist also jedem Atom im Molekül eine weitgehend bestimmte räumliche Lage zugeordnet.

¹ Mit diesem Schema soll nur der Bauplan, nicht aber die in ihren Grundzügen immer noch unbekannte Entstehungsweise (biologische Synthese) der Proteine gezeichnet werden.

² Vgl. z. B. J. T. EDSALL, Disc. Faraday Soc. 13, 19 (1953).

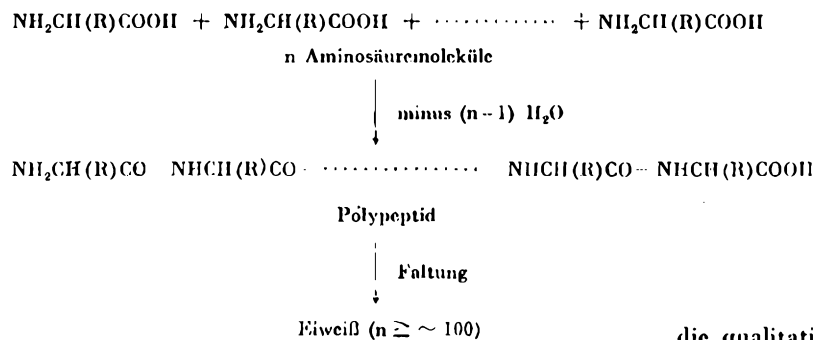


Abb. 1

Die Erforschung der Eiweißstruktur steht somit vor einem stofflichen und einem räumlichen Problem. Sie muß sich einerseits mit der chemischen Struktur (Konstitution) der Peptidketten und mit allfällig vorhandenen Querverbindungen (Brücken) zwischen den Ketten beschäftigen. Auf der anderen Seite sind die Prinzipien aufzufinden, welche die Gestalt (Konstellation) der Ketten, gegebenenfalls ihre gegenseitige Lage, und damit die Lage der Einzelatome, bedingen. Es darf indessen bei dieser sehr praktischen und einleuchtenden Zweiteilung nicht übersehen werden, daß sie sich aus rein methodischen Gründen ergeben hat: in Wirklichkeit beruht natürlich auch der räumliche Bau der Proteine auf stofflichen Gegebenheiten.

In jüngster Zeit sind nun sowohl von der strukturellen wie von der stereochemischen Seite her gewichtige Fortschritte erzielt worden. Das vorliegende Referat beschränkt sich auf eine Darstellung des strukturellen Problems. Zur Frage der Konstellation von Peptidketten sei auf die ausgezeichnete Diskussion von M. F. PERUTZ verwiesen, die neulich in den «Annual Reports on the Progress of Chemistry» erschienen ist³; es ist vor allem L. PAULING, dem wir wichtigste und schönste Ergebnisse auf jenem schwierigen Gebiet verdanken.

Bausteinanalyse:

qualitative und quantitative Bestimmung der Aminosäuren in Eiweißhydrolysaten

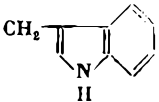
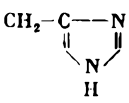
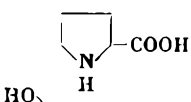
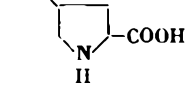
Die Zahl der in einem Eiweißmolekül vorhandenen Aminosäurereste ist sehr groß. Sie beträgt schon bei einem Molekulargewicht von 10000, d. h. also bei kleinen Molekülen, bereits ungefähr 100. Es werden somit bei der totalen Hydrolyse von einem Mol Eiweiß mindestens 100 Mol Aminosäure in Freiheit gesetzt. Diese 100 oder mehr Mol können sich in einem praktisch beliebigen Verhältnis auf rund zwanzig verschiedene Molekülsorten (die bekannten α -Aminosäuren, vgl. Tab. 1) verteilen.

Es folgt daraus, daß jedes Eiweißhydrolysat ein reichlich komplexes Gemisch darstellt. Da sich die verschiedenen Aminosäuren in ihren physikalischen Eigenschaften

ten nur wenig voneinander unterscheiden, ist es nicht weiter erstaunlich, daß die qualitative und quantitative Analyse von Eiweißhydrolysaten lange Zeit mit den größten Schwierigkeiten verbunden war. Eine allgemeine Lösung des Problems ist in der Tat erst mit der Einführung neuer chromatographischer Methoden gefunden worden. So steht uns heute für

die qualitative Erfassung der Aminosäuren die Papierchromatographie⁴ und für ihre quantitative Bestimmung das Verfahren von W. H. STEIN und S. MOORE⁵

Tab. 1. Name, abgekürzter Name und Strukturformel der wichtigsten α -Aminosäuren

Name	Abgekürzter Name ⁶	R in $\text{NH}_2\text{CH(R)COOH}$
Glycin	Gly	H
Alanin	Ala	CH_3
Valin	Val	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Leucin	Leu	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Isoleucin	Ileu	$\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$
Methionin	Met	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$
Cystein	CySH	CH_2SH
Serin	Ser	CH_2OH
Threonin	Thr	$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
Phenylalanin	Phe	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
Tyrosin	Tyr	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
Tryptophan	Try	CH_2 
Lysin*	Lys	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
Arginin*	Arg	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{NH})(\text{NH}_2)$
Histidin*	His	CH_2 
Asparaginsäure**	Asp	CH_2COOH
Glutaminsäure**	Glu	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
		Strukturformel
Prolin	Pro	
Hydroxyprolin	Hypro	

* basische Aminosäure ** saure Aminosäure

⁴ Vgl. das Referat von P. v. TAVEL, *Chimia* 5, 256 (1951).

⁵ Zusammenfassung in Cold Spring Harbour Symposia on Quantitative Biology 14, 179 (1950); vgl. auch die kurze Darstellung von R. SIGNER in *Chimia* 5, 247 (1951).

⁶ E. BRAND und J. T. EDSALL, *Annu. Rev. Biochem.* 16, 224 (1947).

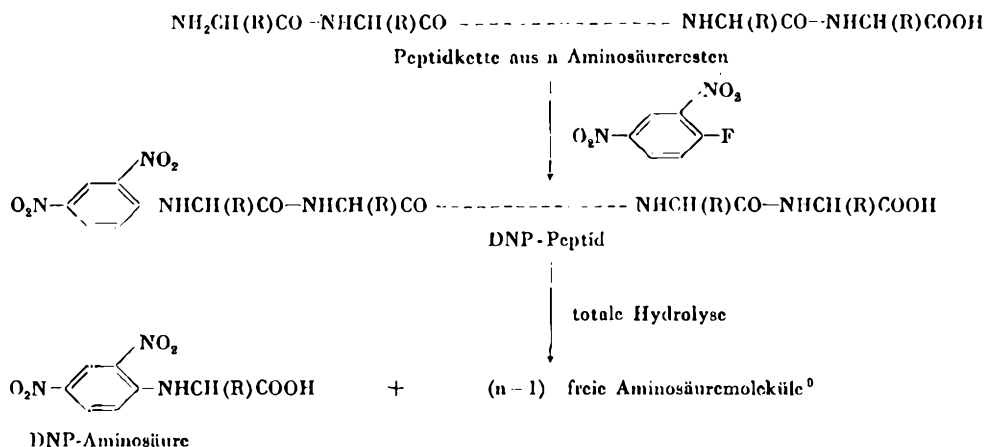
³ *Annu. Rep. Progr. Chem.* 48, 362 (1951).

(Chromatographie an Ionenaustauschern) zur Verfügung. Über die früher angewandten quantitativen Methoden, deren Verwendung auch heute noch da und dort angezeigt ist, orientiert eine zusammenfassende Darstellung in den «Annals of the New York Academy of Sciences»⁷.

Nachweis und Bestimmung der endständigen Aminosäuren in Polypeptiden und Eiweißmolekülen

Betrachtet man eine Polypeptidkette von beliebiger Länge und Gestalt (Abb. 1), so fällt sofort auf, daß sie zwei Stellen aufweist, die sich vom Rest der Kette unterscheiden. Diese Stellen sind die Enden der Kette. Das

weiter unten beschriebenen Untersuchung von kleinen Peptiden zu eignen. Eine Ausnahme macht die SANGERsche DNP-Technik⁸: Fluor-dinitro-benzol reagiert in bicarbonatalkalischer Lösung mit den freien Aminogruppen von Peptiden und Proteinen unter Bildung von Dinitrophenyl-Derivaten (DNP-Peptide, DNP-Proteine). Werden diese einer totalen Hydrolyse unterworfen, so erhält man ein Gemisch von N-Dinitrophenyl-Aminosäuren und freien Aminosäuren. Erstere stammen von den Amino-Enden, letztere vom Rest der ursprünglich vorhandenen Peptidketten ab. Das nachstehende Formelschema soll dies verdeutlichen.



eine Ende trägt eine α -Aminogruppe. Man spricht deshalb vom *Amino-Ende* der Kette und bezeichnet den zugehörigen Aminosäurerest $\text{NH}_2\text{CH(R)CO}-$ als den N-endständigen Aminosäurerest. Am anderen Ende der Kette befindet sich eine α -Carboxygruppe; man spricht vom *Carboxyl-Ende* und nennt den entsprechenden Aminosäurerest $-\text{NHCH(R)COOH}$ den C-endständigen Aminosäurerest. Da sich innerhalb einer unverzweigten Kette – es fehlen bisher schlüssige Hinweise auf ein verbreitetes Vorkommen verzweigter Peptidketten – keine weiteren Reste mit α -Amino- oder α -Carboxygruppen befinden, war es naheliegend, Methoden zur Identifizierung der durch ihre besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten endständigen Kettenglieder zu entwickeln. Sofern die Faltung beim Übergang einer Kette ins Eiweißmolekül keine Abschirmung der Enden zur Folge hatte (Abb. 1), durfte man erwarten, daß solche Methoden sich auch zur Untersuchung von Eiweißstoffen eignen würden.

Nachweis des N-endständigen Aminosäurerestes

Es sind verschiedene Verfahren zum Nachweis von N-endständigen Aminosäureresten entwickelt worden. Die meisten unter ihnen scheinen sich aber eher zu der

Die DNP-Aminosäuren können durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln von den freien Aminosäuren abgetrennt werden. Liegt ein Gemisch von verschiedenen DNP-Aminosäuren vor, was z. B. vorkommt, wenn ein Eiweißmolekül aus mehreren verschiedenen Peptidketten besteht, so wird zur Trennung und Identifizierung chromatographiert¹⁰. Die gelbe Farbe der DNP-Aminosäuren gestattet schließlich eine colorimetrische Ermittlung der Ausbeute, so daß die Methode auch zur quantitativen Bestimmung der N-endständigen Aminosäuren dient; die erreichbare Genauigkeit von 10–15 % genügt meistens zur Entscheidung, ob ein bestimmter Aminosäurerest in einem Mol des analysierten Proteins ein-, zwei- oder mehrmals als Kettenende auftritt. Man kann also mit der SANGERSchen Methode nicht nur die N-endständigen Aminosäuren feststellen, sondern auch einen Hinweis auf die Zahl der in einem Eiweiß vorhandenen Peptidketten gewinnen (vgl. Tab. 2).

⁸ F. SANGER, Biochem. J. 39, 507 (1945).

⁹ Nicht-N-endständiges Lysin, Tyrosin und Histidin werden an der ϵ -Aminogruppe, am phenolischen Sauerstoff und im Imidazolring durch die DNP-Gruppe substituiert. Diese DNP-Derivate kann man schematisch zu den freien Aminosäuren zählen, da sie immer noch die maßgebende zwitterionische Gruppierung $^+\text{NH}_3\text{CHCOO}^-$ enthalten.

⁷ Ann. Acad. Sci. (New York) XLVII, 57–239 (1946); zur Pepsyl-Methode vgl. A. S. KESTON et al., Amer. Chem. Soc. 68, 1390 (1946), 69, 3151 (1947), 71, 249 (1949), 72, 748 (1950); Cold Spring Harbour Symposium on Quantitative Biology 14, 92 (1949).

¹⁰ Literatur bei F. SANGER, Adv. Prot. Chem. 7, 6 (1952); vgl. ferner S. BLACKBURN und A. G. LOVTHUEN, Biochem. J. 48, 126 (1951); G. BISERTE und R. OSTEALUX, Bull. Soc. Chim. Biol. 33, 50 (1951).

Tab. 2. N-endständige Aminosäurereste einiger Proteine¹¹

Protein	Mol- gewicht	N-endständiger Aminosäurerest	N-endständige Reste pro Mol Protein	Bemerkungen
Edestin	300 000	Glycin	6	
γ-Globulin (Kaninchen)	160 000	Alanin	1	
Ovalbumin	40 000	—	—	Eine oder meh- rere zyklische Ketten? ¹²
Hämoglobin (Pferd, Esel)	66 000	Valin	6	Beachte den Unterschied!
Hämoglobin (Ochse, Schaf)	66 000	Valin	2	
Insulin		Methionin	2	
(Ochse, Schwein, Schaf) .	12 000*	Phenylalanin	2	
		Glycin	2	

* Nach neuesten Ergebnissen ist der Wert 6000 als richtiger zu betrachten¹³. Es wären dann im Mol nur zwei Ketten mit Phenyl-alanin und Glycin als N-endständigen Resten enthalten. Die Unsicherheit hängt mit Assoziationserscheinungen zusammen¹⁴.

Nachweis des C-endständigen Aminosäurerestes

Auch hier ist zwischen Methoden zu unterscheiden, welche sich eher zur später zu besprechenden Analyse von kleinen Peptiden eignen, und solchen, die sich auch bei der Untersuchung von Makromolekülen bewährt haben.

Ein erster Erfolg wurde auf fermentativem Weg erzielt. Man kennt ein proteolytisches Ferment, die Carboxypeptidase, welche nur Peptidbindungen in unmittelbarer Nachbarschaft einer freien Carboxylgruppe angreift.



Als Folge des Angriffs wird der C-endständige Aminosäurerest hydrolytisch abgespalten. Die Geschwindigkeit, mit der diese Reaktion erfolgt, hängt von der Natur des betreffenden Restes und von der molaren Konzentration des anzugreifenden Peptides ab. Hier ist die Konzentrationsabhängigkeit der entscheidende Faktor: Indem das (n)-Peptid (= Peptid aus n Aminosäuren) in das (n-1)-Peptid und die C-endständige Aminosäure übergeht, wird sukzessive eine neue Molekülart, das (n-1)-Peptid, erzeugt, die ihrerseits wiederum durch Carboxypeptidase unter Bildung des (n-2)-Peptids angegriffen werden kann. Bis aber das (n-1)-Peptid, das (n-2)-Peptid usw. mit nennenswerter Geschwindigkeit abgebaut werden und dadurch das Bild stören, wird unter günstigen Umständen aus dem (n)-Peptid genügend C-endständige Aminosäure entstehen, um die papierchromatographische Identifizierung zu ermögli-

chen. Im Falle des Insulins konnte auf diese Weise festgestellt werden, daß Alanin am Carboxylende einer Kette steht¹⁵.

Zwei weitere Verfahren verwandeln den C-endständigen Aminosäurerest auf reduktivem Weg in den Rest eines Aminoalkohols¹⁶. Nachfolgende Hydrolyse setzt den Aminoalkohol in Freiheit. Er kann leicht aus dem Hydrolysat abgetrennt und papierchromatographisch identifiziert werden. Behandlung mit Perjodat zerlegt die Aminoalkohole in Formaldehyd, Ammoniak und Aldehyde, die sich ihrerseits wiederum identifizieren lassen; die Bestimmung des entstandenen Ammoniaks und Formaldehyds ermöglicht eine quantitative Auswertung der Methode.

Auf die Vorschläge von S. A. WATSON und J. WALEY¹⁷, J. TIBBS¹⁸, H. A. KHORANA¹⁹, S. AKABORI und K. OHNO²⁰ soll an dieser Stelle lediglich hingewiesen werden (vgl. aber Seite 204).

¹¹ Nach einer Zusammenstellung von F. SANGER, Adv. Prot. Chem. 7, 7 (1952).
¹² Vgl. dazu D. STEINBERG, Amer. Chem. Soc. 74, 4217 (1952).
¹³ E. J. HARFENIST und L. C. CRAIG, Amer. Chem. Soc. 74, 3087 (1952).
¹⁴ Vgl. z. B. H. NEUBATH, Disc. Faraday Soc. 13, 93 (1953).
¹⁵ J. LENS, Biochim. Biophys. Acta 3, 367 (1949). Vgl. ferner: A. R. THOMPSON, Nature 169, 495 (1952); Leucin am Carboxylende von Lysozym; J. I. HARRIS, Amer. Chem. Soc. 74, 2944 (1952); Asparagin am Carboxylende der zweiten Kette im Insulin.
¹⁶ C. FROMAGEOT, M. JUTISZ, D. MEYER und L. PENASSE, Biochim. Biophys. Acta 6, 283 (1950); A. C. CHIDNALL und M. W. REES, Biochem. J. 48, XI.VII (1951).
¹⁷ J. Chem. Soc. 1951, 2394.
¹⁸ Nature 168, 910 (1951).
¹⁹ J. Chem. Soc. 1952, 2081.
²⁰ 11^e Congrès International de Biochimie, Paris 1952.

Reihenfolge der Aminosäuren im Inneren einer Peptidkette

Nachdem einmal Wege gefunden waren, die es gestatteten, die endständigen Kettenglieder zu identifizieren, stellte sich die Frage nach einem Vordringen in das Innere der Kette.

Es gibt drei verschiedene Möglichkeiten, die im Prinzip einen Erfolg erwarten lassen:

- Schrittweiser Abbau von einem Kettenende her, z. B. nach dem Carboxypeptidase-Schema.
- Entzweibrechen der Kette, Trennen der Bruchstücke, Bestimmung der Bruchstücks-Endgruppen, weiteres Entzweibrechen, Trennen usw. bis hinab zur Stufe der Aminosäuren. Rekonstruktion der Kette anhand des Abbauschemas.
- Direkte partielle Hydrolyse bis zur Stufe von kleinen und mittleren Bruchstücken, Isolierung und Identifizierung einer möglichst großen Anzahl individueller Peptide und Rekonstruktion der Kette durch Kombination der Resultate.

Aus praktischen Gründen fallen *a* und *b* vorläufig außer Betracht. Das Ergebnis eines schrittweisen Abbaues nach *a* unter der Einwirkung eines Fermentes wird bei fortschreitender Reaktion immer schwieriger zu interpretieren; chemische Methoden für einen schrittweisen Abbau am Kettenende existieren zwar ebenfalls (vgl. unten), funktionieren aber nicht so exakt, wie es eine oftmalige Wiederholung des Prozesses erheischen würde. Methode *b* ist vorläufig undurchführbar, weil die Reagenzien fehlen, welche einen spezifischen Angriff auf eine einzige Peptidbindung in einer gegebenen Kette gestatten; ein weiteres Problem von nicht zu unterschätzender Schwierigkeit bietet die saubere Trennung der Spaltprodukte, und zwar insbesondere die Reindarstellung der höheren Peptide.

Es bleibt also bis auf weiteres nur die auf den ersten Blick am kompliziertesten erscheinende Methode *c* übrig. Die Voraussetzungen für ihre Anwendung (Variationsmöglichkeit im Hydrolysiervorgang zur Erzielung möglichst verschiedenartiger Partialhydrolysate, brauchbare Technik zur Isolierung und zuverlässige Technik zur Identifizierung der Peptide) sind weitgehend erfüllt.

Partielle Hydrolyse: Verfahren und Ergebnisse

Peptidbindungen lassen sich unter dem katalytischen Einfluß von Säuren, Basen oder Fermenten hydrolytisch öffnen. Die saure und die alkalische Hydrolyse sind nicht ganz, aber doch weitgehend unspezifisch. Bei der Verwendung eines Fermentes dagegen werden gewisse Stellen in der Kette spezifisch, d. h. deutlich bevorzugt angegriffen. Der fermentative Prozeß liefert deshalb bei gleichem Spaltungsgrad (Verhältnis der Anzahl gespaltenener Peptidbindungen zur Anzahl der Peptidbindungen vor der Spaltung) ein weniger komplexes Hydrolysegemisch als der saure oder alkalische Abbau (vgl. dazu die untenstehende Diskussion über die unspezifische saure Hydrolyse). Diesem Vorteil steht der Nachteil

gegenüber, daß die Wirkung von Fermenten sich nicht unbedingt auf die Hydrolyse beschränkt. Man weiß, daß Fermente manchmal einen Umbau von Spaltstücken herbeiführen, indem das Öffnen einer bestehenden Bindung vom Schließen einer neuen Bindung begleitet sein kann (enzymatische Synthese). Die Bildung solcher Kunstprodukte ist, selbst wenn ihre Auswirkung nicht überschätzt werden darf, unerwünscht²¹. Um Unsicherheiten auszuschließen, wird deshalb das Ergebnis eines fermentativen Abbaues am besten mit den Resultaten anderer Hydrolysiervorgänge verglichen. Der Vergleich zwischen den Ergebnissen verschiedener Hydrolystechniken (z. B. alkalische, saure, enzymatische Hydrolyse) ist auch sonst sehr nützlich: Bindungen, die in einem System gespalten werden, können in einem anderen intakt bleiben. Es wird dadurch eventuell möglich, Beziehungen zwischen Bruchstücken aufzufinden, die bei Betrachtung eines einzigen Systems nicht erkennbar sind.

Auch die Verwendung von Alkali weist gewisse Nachteile auf. Man muß damit rechnen, daß gewisse Aminosäurereste, wie etwa jene der Oxyaminosäuren, selbst unter milden Bedingungen zerstört werden. Abgesehen davon kann die in alkalischem Milieu innerhalb der Peptidketten auftretende Racemisierung zu Komplikationen führen.

Der Abbau in saurer Lösung zeigt weniger Nebenerscheinungen, ist aber wie gesagt relativ unspezifisch. Es sind zwar Gruppierungen gefunden worden, die verhältnismäßig labil sind. Daneben kennt man andere, die sich durch gewisse Stabilität auszeichnen. Interessant ist auch, daß die Angriffsweise der Salzsäure von der Konzentration abhängt. All dies sind Anzeichen einer gewissen Spezifität. Ihre Berücksichtigung ist aber so schwierig, daß man sich bei rein statistischer Betrachtung des Hydrolyseprozesses ohne Zweifel ein zuverlässigeres Bild über die Verhältnisse im Reaktionsgemisch machen kann. Da nun eine gewisse Vorstellung über den Verlauf der Hydrolyse die Grundlage für das Verständnis der Methode *c* (vgl. oben) bildet, soll im folgenden kurz darauf eingetreten werden.

Ein Peptid wird bei gegebener Säurekonzentration und ohne Berücksichtigung irgendwelcher Spezifität durch ein Wassermolekül um so schneller angegriffen und aufgespalten, je größer seine molare Konzentration und je größer die Zahl der im Molekül vorhandenen angreifbaren Stellen (Peptidbindungen) ist; außerdem kann der Angriff – wenn wir die Spezifität wiederum vernachlässigen – an jeder einzelnen Peptidbindung mit der gleichen Wahrscheinlichkeit erfolgen. Daraus folgt, daß der größte Teil eines Polypeptids im ersten Stadium der Hydrolyse sehr rasch in alle möglichen primären Spaltstücke zerfällt und daß diese Spaltstücke, die zunächst in vergleichbaren Konzentrationen

²¹ Gewisse Umlagerungen sind auch bei saurer Hydrolyse nicht absolut ausgeschlossen. Vgl. z. B. F. SANGER und E. O. P. THOMPSON, *Biochim. Biophys. Acta* 9, 225 (1952).

vorliegen, um so schneller weitergespalten werden, je größer sie sind. In kürzester Zeit wird ein Zustand erreicht, der dadurch gekennzeichnet ist, daß sämtliche Produkte, die sich überhaupt aus dem Polypeptid bilden können, in größtenteils sehr kleinen, aber doch endlichen Konzentrationen nebeneinander vorhanden sind. Bestand das ursprünglich der Hydrolyse unterworfen Polypeptid aus n Aminosäureresten, so enthält das Reaktionsgemisch nunmehr n Aminosäure-Sorten (jede «Sorte» entspricht hier einer Stellung in der Kette) + $(n-1)$ Dipeptid-Sorten + $(n-2)$ Tripeptid-Sorten + $(n-3)$ Tetrapeptid-Sorten usw. (total n Aminosäure-Sorten + $\frac{n}{2}(n+1)$ Peptid-Sorten). Auch wenn einige Sorten unter sich identisch sind, was um so eher zutrifft, je einfacher die Sorte ist (die Einfachheit nimmt in der Reihenfolge Aminosäure, Dipeptid, Tripeptid usw. ab), ergibt sich immer noch eine sehr große Zahl gleichzeitig anwesender individueller Molekülarten. Dieses Gemisch kann bei fortschreitender Hydrolyse nicht mehr komplizierter, sondern nur noch einfacher werden, indem zuerst die Konzentrationen der höheren, dann diejenigen der mittleren und zuletzt jene der kleinen Peptide die analytische Erfassungsgrenze unterschreiten. Was am Schluß zurückbleibt, ist ein Aminosäuregemisch (totale Hydrolyse). In bezug auf jedes auftretende Peptid ist zu sagen, daß seine Konzentration im Laufe der Hydrolyse von Null auf ein Maximum ansteigen und nachher wieder auf Null absinken wird. Die größere Beständigkeit der kleinen Peptide läßt nun zweierlei erwarten: 1. Das erreichbare Konzentrationsmaximum liegt bei den kleinen Peptiden höher als bei den großen Peptiden. 2. Die kleinen Peptide erreichen ihr Konzentrationsmaximum später als die großen Peptide. Da schließlich die Isolierung eines Stoffes um so leichter fällt, je höher seine Konzentration und je kleiner die Zahl der Begleitsubstanzen ist, ergibt es sich, daß die Aufarbeitung der Di-, Tri-, Tetra- und Penta-Peptide am meisten Erfolgsaussichten bietet, und die Hydrolyse so lange fortgesetzt werden muß, bis diese Gruppe ungefähr ihr Konzentrationsmaximum erreicht hat.

Aufarbeitung von Partialhydrolysaten: Auftrennung der kleinen Peptide

Es bedürfte eines Spezialreferates, um die Technik der Peptidtrennung im einzelnen zu beschreiben. Im vorliegenden Rahmen können nur einige Andeutungen gemacht werden. Genau wie es saure, neutrale und basische Aminosäuren (Tab. 1) gibt, so gibt es auch, nach Maßgabe der im Molekül vorhandenen Carboxyl-, Amino-, Imino-, Imidazol- und Guanidinogruppen, saure, neutrale und basische Peptide. Die drei Gruppen unterscheiden sich je nach dem pH-Wert mehr oder weniger durch ihre elektrische Ladung. Dies ermöglicht eine Gruppentrennung durch Elektrophorese (auf diesem Anwendungsgebiet manchmal Ionophorese genannt) oder Adsorption an Ionenaustauschern. Die Trennung

innerhalb der Gruppen erfolgt durch Gegenstromverteilung, Adsorption (Kohle), Verteilungschromatographie (Cellulose, Ionenaustauscher) oder, im analytischen Maßstab, durch Papierchromatographie. Nach einer Angabe von SANGER kann man damit rechnen, daß Gemische von ungefähr 100 Peptiden mit diesen Verfahren gerade noch einigermaßen trennbar sind. Diese Beschränkung zeigt deutlich, wie wichtig es ist, durch genügenden oder spezifischen Abbau das Arbeiten mit allzu komplexen Hydrolysaten zu vermeiden.

Identifizierung der kleinen Peptide

Bei der großen Mannigfaltigkeit der vorkommenden Hydrolyseprodukte und den geringen verfügbaren Substanzmengen ist es im allgemeinen nicht möglich, ein isoliertes Peptid durch direkten Vergleich mit synthetischem Material zu identifizieren. Man ist hier darauf angewiesen, die Zahl und Reihenfolge der Aminosäuren durch Abbau festzulegen.

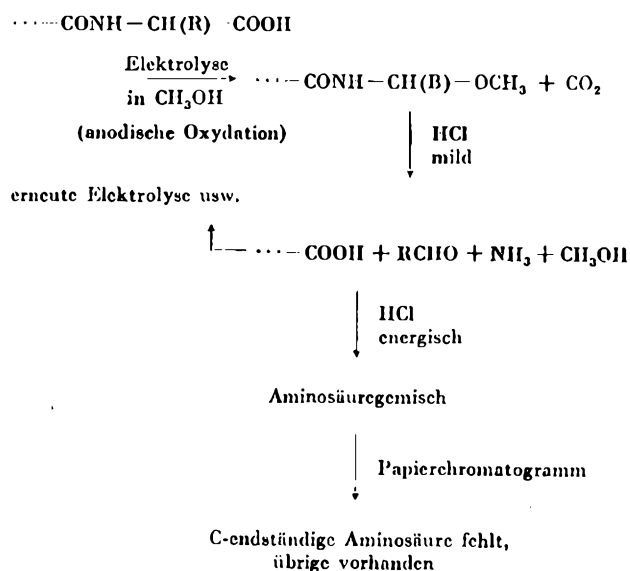
Totale Hydrolyse eines isolierten Produktes und anschließende Papierchromatographie orientiert über die Zahl und die Art der vorhandenen Aminosäuren. Zusätzliche Bestimmung der N- und C-endständigen Aminosäurereste gibt bei Di- und Tripeptiden sofort die vollständige Konstitution. Tetra- und höhere Peptide werden entweder schrittweise abgebaut (vgl. unten) oder nach Bestimmung der Endgruppen partiell verseift, die resultierenden Di- und Tripeptide abgetrennt und ihrerseits weiter analysiert. Die Konstitution des ursprünglichen Peptids kann dann gewöhnlich anhand einer Betrachtung der Spaltstücke rekonstruiert werden. Gibt z. B. die Papierchromatographie eines Totalhydrolysats das Vorliegen von zwei Molekülen der Aminosäure A und je einem Molekül der Aminosäuren B, C und D, die Endgruppenbestimmung am intakten Peptid für das Amino-Ende den Rest A und für das Carboxyl-Ende den Rest D, und werden außerdem im Partialhydrolysat u. a. die Peptide ABC, CA und AD gefunden, so muß ursprünglich ein Pentapeptid der Konstitution ABCAD vorgelegen haben. Das gleiche Verfahren dient auch zur Rekonstruktion größerer Ketten (vgl. unten). Das Problem kann eventuell erleichtert werden, indem nicht das freie Peptid, sondern sein DNP-Derivat einer partiellen Hydrolyse unterworfen wird; man trachtet dann danach, nicht nur die DNP-Aminosäure, sondern womöglich auch DNP-Peptide zu isolieren und so etwas mehr über das Amino-Ende der Kette zu erfahren.

Außer der DNP-Technik sind hier noch zwei weitere Möglichkeiten zur Bestimmung des N-endständigen Aminosäurerestes zu erwähnen: die NOCl-Methode von R. CONSDEN, A. H. GORDON und A. J. P. MARTIN²² und das Verfahren von R. E. BOWMAN²³ bzw. V. M. INGRAM²⁴. Beide sind als Mikroverfahren ausgestaltet worden. Sie beruhen auf folgenden Umsetzungen:

²² Biochem. J. 41, 590 (1947).

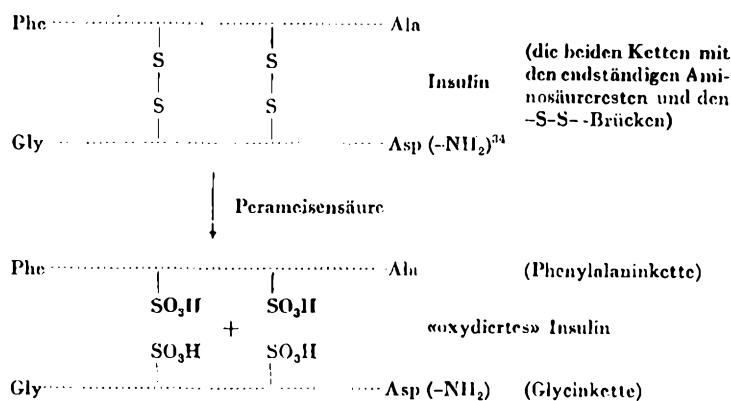
²³ J. Chem. Soc. 1950, 1349.

²⁴ Nature 166, 1038 (1950).

7. Verfahren von R. A. BOISSONAS³²:

Die SANGERSche Analyse des Insulins

F. SANGER hat unter Beizichung der diskutierten Methodik als erster den Versuch unternommen, die Aminosäurereihenfolge in einem Eiweißkörper aufzuklären. Er wählte hierzu das Insulin, das in seiner Eigenschaft als Hormon ein besonderes Interesse bietet und sich durch ein verhältnismäßig niedriges Molekulargewicht (12000 bzw. 6000³³) auszeichnet. Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, enthält das Molekül, wenn als Molgewicht der Wert 6000 angenommen wird, zwei N-endständige Aminosäurereste und damit offenbar zwei verschieden gebaute Polypeptidketten. Nun ist im vorhergehenden überall vorausgesetzt worden, daß nur eine einzige, in reiner Form vorliegende Kette zu analysieren sei. Man muß sich absolute Rechenschaft darüber geben, daß die Möglichkeit einer Konstitutionsermittlung mit dieser Konzeption steht und fällt. In einem Fall, wie er beim Insulin gegeben ist, hängt somit alles davon ab, ob das Molekül in seine beiden Grundketten aufgetrennt werden kann. Dies ist SANGER tatsächlich gelungen. Die Disulfidbrücken, welche die zwei Ketten des Insulins miteinander verbinden, sind oxydativ sprengbar, und die Spaltstücke können in verhältnismäßig reiner Form gefaßt werden. Der chemische Vorgang ist nachstehend schematisch dargestellt:



Der Schwefel der Disulfidbrücken gehört zu Cystinhallbresten³⁵, die in den Ketten stehen. Nach der Perameisensäure-Oxydation liegen diese sämtlich in Form von Cysteinsäureresten vor. Dies ist nicht etwa ein Nachteil, sondern ein Vorteil für die weitere Verarbeitung: Cysteinsäure (Symbol CySO_3H) ist zunächst einmal viel weniger empfindlich als Cystein. Außerdem bewirkt ihr stark saurer Charakter, daß Peptide, welche den Cysteinsäurerest enthalten, besonders leicht zu erkennen und aus Partialhydrolysaten abzutrennen sind.

Tab. 3, die einer Übersichtsarbeit von F. SANGER³⁶ entnommen ist, zeigt, was für Peptide aus Partialhydrolysaten der Phenylalaninkette isoliert worden sind und wie daraus der Bau dieser Kette rekonstruiert werden konnte.

Für die Reihenfolge in der Glycinkette geben F. SANGER und E. O. P. THOMPSON³⁷ folgende Formel an: Gly. Ileu. Val. Glu. (CyS-). Ala. Ser. Val. (CyS-). Ser. Leu. Tyr. Glu. Leu. Glu. Asp. Tyr. (CyS-). Asp. (-NH₂).

Was noch fehlt, ist eine exakte Angabe über die Stellung von fünf Amidgruppen, die außer derjenigen am C-endständigen Asparaginsäurerest nachweisbar sind; nach A. C. CHIBNALL und M. W. REES³⁸ verteilen sie sich auf drei Glutamyl- und zwei Asparagylreste. Unbekannt ist ferner, welche Cystinhallbreste an den Brückenbindungen beteiligt sind. Verglichen mit dem Erreichten, sind dies indessen Kleinigkeiten. Eine Vorstellung über die Bedeutung des erzielten Fortschrittes kann man sich am besten machen, wenn man bedenkt, daß Arbeiten über die Konstitution von Eiweißverbindungen noch vor wenigen Jahren als undurchführbar betrachtet wurden.

Die SANGERSchen Arbeiten und Schlußfolgerungen sind natürlich auch einer gewissen Kritik begegnet. So schafft namentlich die Möglichkeit der Bildung von Kunstprodukten, die bei partiellen Hydrolysen nie ganz ausgeschlossen ist, da und dort ein gewisses Unbehagen. SANGER begegnet solchen Einwänden damit, daß Kunstprodukte unter den isolierten Substanzen eine wider-

³² Beachte bei den Verfahren 1 bis 5 das stets wiederkehrende, gleichbleibende Prinzip: Einführung eines geeigneten Substituenten, dann Angriff auf die benachbarte Peptidbindung durch Ausnützung der Bildungstendenz von 5- und 6-Ringen.

³³ Acta Chem. Scand. 4, 283 (1950).

³⁴ J. Chem. Soc. 1952, 2076.

³⁵ Vgl. S. J. LEONIS, Bull. Soc. Chim. Belgique 61, 524, 595 (1952).

³⁶ Amer. Chem. Soc. 74, 1110 (1952).

³⁷ loc. cit.

³⁸ Biochem. J. 52, iv (1952).

³⁹ Helv. Chim. Acta 35, 2226 (1952).

⁴⁰ Vgl. Fußnote in Tab. 2.

³¹ Das Symbol Asp. (-NH₂) bezeichnet den Rest des Asparagins (= β-Amid der Asparaginsäure).

³² Die Sulfhydrylverbindung Cystein wird schon durch Luftsauerstoff zum Disulfid Cystin dehydriert. Symbol des Cysteinrestes CySH , des Cystinrestes $(\text{CyS})_2$, des Cystinhallbrestes (CyS) .

³³ Adv. Prot. Chem. 7, 56 (1952).

³⁴ Biochem. J. 52, iii (1952), 53, 353, 366 (1953).

³⁵ Biochem. J. 52, iii (1952).

Tab. 3. Phenylalaninkette des Insulins: Identifizierte Spaltprodukte und Rekonstruktion der Kette

Dipeptide aus sauren und alkalischen Hydrolysaten	Phe. Val Val. Asp Asp. Glu	Glu. His His. Leu Leu. CySO ₃ H	CySO ₃ H. Gly Ser. His	His. Leu Leu. Val Val. Glu	Glu. Ala Ala. Leu	CySO ₃ H. Gly Leu. Val Val. CySO ₃ H	Arg. Gly Gly. Glu Glu. Arg	Gly. Phe	Lys. Ala Thr. Pro
Tripeptide aus sauren und alkalischen Hydrolysaten	Phe. Val. Asp Val. Asp. Glu	Leu. CySO ₃ H. Gly Glu. His. Leu His. Leu. CySO ₃ H	Ser. His. Leu Leu. Val. Glu	Val. Glu. Ala Ala. Leu. Tyr	Tyr. Leu. Val Val. CySO ₃ H. Gly Leu. Val. CySO ₃ H	Gly. Glu. Arg	Pro. Lys. Ala		
Höhere Peptide aus sauren und alkalischen Hydrolysaten	Phe. Val. Asp. Glu Phe. Val. Asp. Glu. His Glu. His. Leu. CySO ₃ H	His. Leu. CySO ₃ H. Gly Ser. His. Leu. Val. Glu His. Leu. Val. Glu Ser. His. Leu. Val. Glu. Ala	Ser. His. Leu. Val Leu. Val. Glu. Ala	Tyr. Leu. Val. CySO ₃ H Leu. Val. CySO ₃ H. Gly			Thr. Pro. Lys. Ala		
Auf obigen Resultaten basierende Teilrekonstruktion	Phe. Val. Asp. Glu. His. Leu. CySO ₃ H. Gly	Ser. His. Leu. Val. Glu. Ala	Tyr. Leu. Val. CySO ₃ H. Gly	Gly. Glu. Arg. Gly			Thr. Pro. Lys. Ala		
Peptide aus peptischem Hydrolysat	Phe. Val. Asp. Glu. His. Leu. CySO ₃ H. Gly	Ser. His. Leu Val. Glu. Ala. Leu His. Leu. CySO ₃ H. Gly. Ser. His. Leu	Leu. Val. CySO ₃ H. Gly. Glu. Arg. Gly. Phe	Tyr. Thr. Pro. Lys. Ala					
Peptide aus chymotryptischem Hydrolysat	Phe. Val. Asp. Glu. His. Leu. CySO ₃ H. Gly. Ser. His. Leu. Val. Glu. Ala. Leu. Tyr	Leu. Val. CySO ₃ H. Gly. Glu. Arg. Gly. Phe. Phe	Tyr. Thr. Pro. Lys. Ala						
Peptide aus tryptischem Hydrolysat			Gly. Phe. Phe. Tyr. Thr. Pro. Lys. Ala						
Auf dem Gesamtergebnis basierende Gesamtreakonstruktion der Phenylalaninkette	Phe. Val. Asp. Glu. His. Leu. (CyS—). Gly. Ser. His. Leu. Val. Glu. Ala. Leu. Tyr. Leu. Val. (CyS—). Gly. Glu. Arg. Gly. Phe. Phe. Tyr. Thr. Pro. Lys. Ala								

spruchslose Einordnung aller Resultate wahrscheinlich verunmöglicht hätten. Die in Tab. 3 dargestellte Anordnung ist nun aber nicht nur frei von Widersprüchen, sondern überdies die einzige, die überhaupt möglich ist. SANGER glaubt daher, daß seine rekonstruierten Ketten tatsächlich dem Bauplan des Insulins entsprechen. Erst die Zukunft wird in dieser Hinsicht völlige Klarheit schaffen können.

Es hat mancherorts enttäuscht, daß sich die biologische Aktivität des Insulins in dem jetzt vorliegenden Bauplan überhaupt nicht «bemerkbar» macht. Man hätte gern wenigstens die Andeutung einer Periodizität oder etwas Ähnliches gesehen, hat aber nichts Derartiges erkennen können. So kommt hier erstmals greifbar zum Ausdruck, daß die Eigenschaften eines Proteinmoleküls – ähnlich den Eigenschaften eines Kristalles – wohl erst durch den räumlichen Verband zustande kommen, in dem die Einzelteilchen stehen.

Schlußbemerkung

Das vorliegende Referat soll einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Analyse von Eiweißverbindungen vermitteln. Es ist der Versuch gemacht worden, die ungeheuren Fortschritte der letzten Jahre aufzuzeigen. Diese Fortschritte dürfen aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß wir immer noch tief in den Anfängen stecken. Was beim Insulin möglich war, ist nicht nur der Geschicklichkeit und dem Fleiß der Chemiker, sondern auch dem Umstand zu verdanken, daß Insulin mit seinen beiden trennbaren Ketten von «nur» 30 und 21 Resten ein besonders einfaches Molekül besitzt. Andere Proteine mit 300 und mehr Aminosäureresten lassen größere Schwierigkeiten erwarten. Es braucht voraussichtlich eine weitere Verbesserung der Technik, um auch sie zu überwinden. Der Anfang ist jedoch gemacht, und das ist hier die Hauptsache.

Probleme der Fermentforschung

VON ERNST LÜSCHER

Physiologisches Institut der Universität Bern

Die Proteine nehmen im Lebensgeschehen eine zentrale Stellung ein; ihre Erscheinungsformen und Funktionen im Organismus sind unerhört mannigfaltig. Proteine als solche oder in enger Bindung an andere Substanzen, wie Kohlehydrate, Lipide, aber auch an nieder-

molekulare Verbindungen, sind Inhalt und Strukturelement jeder einzelnen Zelle, wie auch obligater Bestandteil der extrazellulären Körperflüssigkeiten bei höheren Organismen. Diese unerhörte Vielfalt hat zwangsläufig zu einer Aufspaltung und Spezialisierung bei der Erfor-

schung der Biologie der Proteine geführt. Hormonforschung, Immunologie, Fermentforschung, Virusforschung sind nur einige solcher Spezialgebiete, deren Bearbeitung außerhalb des großen Rahmens der Proteinchemie heute undenkbar ist.

Die Fermentchemie stellt somit nur einen willkürlich gewählten Teil aus der großen Zahl biologisch interessierender proteinchemischer Arbeitsgebiete dar, allerdings dasjenige Gebiet, das heute als das am ausgedehntesten bearbeitete gelten kann. Die Tatsache, daß viele Fermente zu den am besten und längsten bekannten Eiweißen gehören, ist auf verschiedene Gründe zurückzuführen:

1. Viele Fermentreaktionen laufen *in vitro*, außerhalb des lebenden Organismus, ab. Sie sind dementsprechend dem Studium leicht zugänglich und daher zum Teil schon seit Jahrzehnten Gegenstand von Untersuchungen.

2. In vielen Fällen bereitet die Beschaffung genügender Mengen von Rohmaterial keine allzugroßen Schwierigkeiten.

3. Vielen Zweigen der Fermentforschung kommt beträchtliche praktische Bedeutung zu, was schon frühzeitig zu deren Förderung beitrug.

1. Definition des Fermentbegriffs

Unter einem Ferment oder Enzym wird ein makromolekularer Katalysator biologischer Herkunft verstanden. Unter den Hunderten bis heute bekannter Fermente findet sich keines, das nicht Eiweiß als integrierenden Bestandteil enthalten würde, so daß wir auf die Gefahr hin, daß es einer späteren Zukunft vielleicht einmal vorbehalten sein wird, ein proteinfreies Ferment aufzufinden, unsere Definition modifizieren können, um zu sagen: *Fermente sind katalytisch wirksame Proteine.*

Tab. 1. Verteilung von Fermenten in der Zelle *

Ferment	Zellkern	Mitochondrien	Mikrosomen	Zellplasma
Cytochromoxydase	0–5,4 %	über 70 %		
Cytochrom c	5 %	50 %	6 %	35–45 %
Cytochrom-c-Reduktase	fehlend	32–49 %	36–58 %	
Katalase	0–4,5 %	18–45 %	7 %	49–66 %
Bernsteinsäureoxydase	0–8 %	56–100 %		
Cholinoxydase	fehlend			
d-Aminosäureoxydase	+ / –	viel		
Xanthinoxydase	fehlend			
Proli-noxydase	fehlend			
Milchsäuredehydrase	0–28,7 %	53 %		18 %
Isocitronensäuredehydrase	wenig	12 %	wenig	80 %
Alkoholdehydrase	15 %	23 %		62 %
Glucosedehydrase	fehlend	fehlend		83 %
Glycerophosphat-Dehydrase	17 %	60 %		23 %
Oxalessigsäureoxydase	10 %	45 %	fehlend	5 %
Cyclophorase-System	fehlend	100 %		
Enolase	vorhanden			
Aldolase	vorhanden	1 %		96 %
Phosphorylase	vorhanden			
Coenzym A	24 %	53 %	3 %	20 %
Kohlensäureanhydrase	wenig			
Transaminasen		viel		
Rhodanase	15 %	62 %	2 %	5 %
Kathepsin	vorhanden			
Peptidasen	vorhanden			
Glutaminase		vorhanden		vorhanden
Desoxyribonuclease	100 %			
Arginase	34 % (Leber)	15 %	27 %	8 %
Esterasen	6,5–17 %	17 %	47–58 %	14–20 %
Lipasen	wenig	17 %	19 %	42 %
Alkalische Phosphatase	10–40 %	17–20 %	0–26 %	21–80 %
Saure Phosphatase	5–10 %	35–40 %	5–22 %	28–50 %
Glucose-6-Phosphat-Phosphatase	2–25 %	5–18 %	47–85 %	1–11 %
Adenylsäure-Phosphatase	40–45 %	40–45 %	5–10 %	10–15 %
Adenosin-Triphosphatase	10–31 %	48–75 %	2–5 %	0–15 %
Cholinesterase	vorhanden			
Hyaluronidase	vorhanden			

* Nach einer Zusammenstellung von K. LANG, 2. Colloquium der Deutschen Gesellschaft für physiologische Chemie, Springer-Verlag, 1952.

2. Verbreitung und Vorkommen von Fermenten

Es gibt wohl kaum eine Reaktion in der lebenden Zelle, die nicht direkt oder indirekt durch Fermente beeinflusst wird. Aus der Mannigfaltigkeit der im Organismus ablaufenden Reaktionen läßt sich leicht ermessen, wie komplex das steuernde Fermentsystem sein muß. Es muß dabei schon hier vorausgeschickt werden, daß in der Regel zu jedem Substrat, das in eine Reaktion in der Zelle eintritt, ein Ferment gehört, das spezifisch diese Reaktion katalysiert.

Tab. 1 enthält Angaben über den Bestand von Warmblüterzellen an Fermenten. Es muß dabei darauf hingewiesen werden, daß die Zusammenstellung schon deshalb unvollständig sein muß, weil wir heute für viele Fermente noch nicht über die Methoden des Nachweises und der Bestimmung verfügen. Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die Zellfermente zu einem hohen Prozentsatz nicht frei in Lösung, sondern vielmehr an die strukturierten Elemente – Kern, Mitochondrien, Mikrosomen – gebunden. Es gibt verschiedene Gründe, anzunehmen, daß die Einlagerung der Enzyme an diese Partikel nicht wahllos nach Art einer unspezifischen Adsorption erfolgt, sondern vielmehr durch einen hohen Ordnungsgrad gekennzeichnet ist, der das Durchlaufen von Reaktionsketten für ein Substrat erleichtert. Nicht nur in den Zellen, sondern auch in extrazellulären Flüssigkeiten finden sich Fermente, zum Teil sogar stark angereichert. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß z. B. die Sekrete der Bauchspeicheldrüse eine recht konzentrierte Lösung proteolytischer Fermente, wie Trypsin und Chymotrypsin, darstellen. Auch das Blutplasma enthält Fermente, für deren nähere Beschreibung auf die zusammenfassenden Arbeiten von SURGENOR und FRUTON¹ verwiesen sei.

Lyo- und Desmo-Fermente: Es ist ein glücklicher Umstand, daß sehr viele Fermente löslich sind (Lyo-Fermente). Diese leichte Extrahierbarkeit unter schonenden Bedingungen ist mit ein Grund dafür, daß derart komplexe Systeme, wie z. B. das Kohlehydrat-abbauende Fermentsystem des Muskels, heute schon in ihrer Funktion und Zusammensetzung überblickt werden können. Daneben sind jedoch auch fest mit den Strukturelementen des Organismus verknüpfte Fermente bekannt, die sogenannten Desmo-Fermente. Ihr Studium ist durch die Unmöglichkeit, in homogenen Lösungen arbeiten zu können, stark erschwert. Es besteht jedoch kein Zweifel, daß auch ihnen eine große Bedeutung im biologischen Geschehen zukommt, und ihre Erfassung und Beschreibung ist denn auch eines der wesentlichen Probleme der modernen Fermentforschung.

3. Isolierung und Reinigung

Da Fermente Proteine sind, ergibt sich von selbst, daß Isolierungsprobleme und Methoden zwangsläufig

dieselben sein müssen wie bei jedem komplexen Eiweißgemisch. Die Arbeit wird dabei erleichtert durch das Vorliegen eines Tests für die biologische Aktivität des gesuchten Produktes. Es kann so in der Regel gearbeitet werden auf der Grundlage Aktivität pro Stickstoffeinheit. Geben weitere Reinigungsprozeduren keine Verschiebung dieses Verhältnisses mehr und zeigen auch physikalisch-chemische Prüfungsmethoden ein einheitliches Bild, so ist man zum Schlusse berechtigt, daß man das gewünschte Ferment zumindest hochgradig angereichert in Händen hat. Diese relativ günstigen Isolierungsbedingungen haben dazu geführt, daß Fermente zu den ersten Proteinen von hohem Reinheitsgrad gehört haben. Heute sind um die vierzig Fermente in kristallisierter Form bekannt, wobei allerdings auch hier, wie generell bei Eiweißen, der kristalline Zustand nicht unbeschen als Kriterium absoluter Einheitlichkeit gewertet werden darf.

Fermentvorstufen (Profermente): Wird bei der Isolierung gewisser Fermente sehr schonend vorgegangen, so gelingt es, anstelle des aktiven Enzyms dessen biologisch inaktive Vorstufe zu erhalten, die sich unter geeigneten Bedingungen spontan oder unter der Mitwirkung gewisser Zusätze – Aktivatoren – in die aktive Form umwandelt. In einzelnen Fällen ist diese Umwandlung eine übersichtliche einstufige Reaktion, wie z. B. im Falle des Pepsinogens, der Vorstufe des Magenferments Pepsin, das unter der Wirkung von Salzsäure in die aktive Form und einen Inhibitor gespalten wird. Oft jedoch sind solche Aktivierungen komplizierte Prozesse, die, wie z. B. beim Chymotrypsin, erst über mehrere Zwischenstufen zum aktiven Produkt führen oder sogar der Mitwirkung eines besonderen Aktivatorsystems bedürfen. Ein solches Aktivierungsphänomen, das schon seit Jahrzehnten viele Forscher beschäftigt, ist z. B. die Blutgerinnung, wo bei der Aktivierung des Prothrombins zum aktiven Thrombin (Gerinnungsferment) die Verhältnisse dadurch besonders komplex werden, daß zum Teil der Aktivator selbst wieder in einer primär inaktiven Form vorliegt.

Der Begriff Aktivator sollte generell nur für solche Verbindungen Anwendung finden, die nicht selbst einen integrierenden Bestandteil des aktiven Fermentmoleküls ausmachen.

4. Cofermente

Eine der klassischen Entdeckungen auf dem Gebiete der Fermentchemie war die Beobachtung von HARDEN YOUNG (1904), daß das Fermentsystem in Hefepreßsaft durch Dialyse die Fähigkeit verliert, Traubenzucker zu vergären, sie jedoch wieder gewinnt, wenn das Dialysat dem nicht dialysierbaren Proteinanteil wieder zugefügt wird. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, daß das für dieses Verhalten verantwortliche Ferment die Zymase ist, die offensichtlich in wässriger Lösung dissoziiert in einen für die Fermentwirkung essentiellen, niedermolekularen Anteil und einen hochmolekularen

¹ *The Enzymes of Plasma*, Abschnitt VII in *Blood Cells and Plasma Proteins*, Herausgeber JAMES L. TULLIS, Academic Press, Inc., New York 1953.

Proteinanteil. Nur der ganze Komplex hat jedoch die Eigenschaften des Fermentes. Für diese niedermolekularen «Wirkgruppen» hat sich die Bezeichnung Coferment eingebürgert, der Proteinanteil wird Apoferment und der aktive Komplex beider Holoferment oder Ferment schlechthin genannt. Abb. 1 zeigt das Cofermentmolekül der Zymase, die Co-Zymase, die sich nach Arbeiten von VON EULER als ein Diphospho-Pyridin-Nucleotid erwiesen hat.

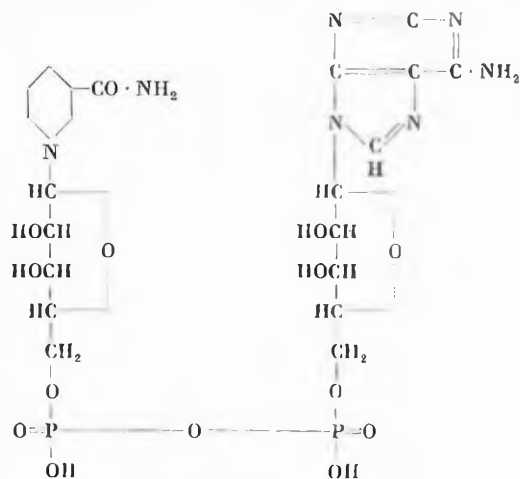


Abb. 1. Co-Zymase

Wir wissen heute, daß recht viele Fermente, besonders solche des Zellstoffwechsels, eine besondere Wirkgruppe enthalten. Die geringe Haftfestigkeit der Co-Zymase ist dabei als ein Spezialfall zu werten; zur Abtrennung der meisten Cofermente sind ungleich drastischere Methoden notwendig, die in vielen Fällen zur Denaturierung des Proteinträgers führen.

Die verschiedenartigsten Verbindungen sind seither als Cofermente festgestellt worden; zum Teil sind es so komplexe Moleküle wie die Co-Zymase, zum Teil jedoch auch erstaunlich einfache Gebilde, im Extremfall nur ein Metallion (Zn z. B. bei Kohlensäure-Anhydrase, Fe unter anderem bei Ascorbinsäure-Oxydase). Es verdient der Erwähnung, daß verschiedene Vitamine ihre Funktion im Organismus als Coferment erfüllen: so z. B. Vitamin B₁ in Form des Pyrophosphates als Cocarboxylase, Vitamin B₂ in Form des Phosphates als Wirkgruppe des gelben Fermentes, in Form des Adenindinucleotides dagegen als Coferment einer ganzen Reihe von Oxydasen.

In vielen Fällen ist der Typus der Reaktion, die sich an der Wirkgruppe abspielt, genau bekannt: Pyridin-Nucleotide sind deshalb wasserstoffübertragende Fermente, weil jedesmal, wenn ein Substratmolekül oxidiert wird, das Pyridinringsystem zum Dihydropyridin reduziert wird; das Fe-Ion tritt deshalb so häufig als prosthetische Gruppe von Oxydo-Reduktions-Systemen auf, weil es zwischen dem zwei- und dreiwertigen Zustand hin und her pendelt, usf.

Es wäre jedoch falsch, aus der Tatsache, daß sich offensichtlich die entscheidende Reaktion am Coferment

abspielt, den Schluß zu ziehen, daß damit dem Proteinanteil eine untergeordnete Bedeutung zukomme. Es ist vielmehr so, daß durch das richtige Trägerprotein die katalytische Wirksamkeit des Cofermentes erst ermöglicht, zumindest aber sehr stark gesteigert wird. Diese Verhältnisse seien an einem Beispiel illustriert (Tab. 2).

Tab. 2. Vergleich der Katalase-Aktivität verschiedener eisenhaltiger Verbindungen in wässriger Lösung

1 Mol Fe ⁺⁺⁺ bzw. Fe ⁺⁺ -Salz setzt	10 ⁻⁵ Mole H ₂ O ₂ pro Sekunde um		
1 Mol Hämin	10 ⁻² Mole H ₂ O ₂ „ „ „		
1 Mol Hämoglobin	10 ² Mole H ₂ O ₂ „ „ „		
1 Mol Katalase	10 ⁵ Mole H ₂ O ₂ „ „ „		

Hämin, das Coferment der Katalase, ist 10⁷mal weniger aktiv als das Holoferment. Auswechseln des Katalase-Apofermentes gegen Globin führt zu Hämoglobin, das immer noch um drei Zehnerpotenzen weniger wirksam erscheint als Katalase selbst.

Cofermentlose Fermente: Lange nicht bei allen Fermenten ist eine definierte prosthetische Gruppe in der Art eines Cofermentes nachweisbar. So erweisen sich z. B. die Proteinasen (eiweißabbauende Enzyme), die zu den am besten untersuchten Fermenten gehören, als ausschließlich aus Aminosäuren aufgebaut. Dies schließt die Möglichkeit keineswegs aus, daß eine bisher unbekannt gebliebene Aminosäurekonfiguration die Rolle der Wirkgruppe in derartigen Molekülen übernehmen könnte; aber auch dann stehen wir der Tatsache gegenüber, daß eine solche Wirkgruppe einen untrennbaren und nicht unterscheidbaren Teil des Trägers ausmacht.

5. Die Spezifität

Daß ein Ferment in der Regel nur ein Substrat optimal anzugreifen vermag, ist eines der Charakteristika der Fermentwirkung überhaupt und wohl allgemein bekannt. Es stellt sich die Frage, welcher Teil des Fermentes für dieses Verhalten, das wir als Spezifität bezeichnen, verantwortlich zu machen ist. Fermente, deren Wirkgruppe leicht abzuspalten ist, bieten ein geeignetes Material zum Studium dieses Problems, kann doch in solchen Fällen das Coferment willkürlich mit verschiedenen geeigneten Proteinen rekombiniert werden zu Holofermenten, die sich nur im Trägerprotein unterscheiden. Alle derartigen Versuche haben eindeutig den Beweis erbracht, daß es der Proteinanteil ist, der die Spezifität bestimmt. Ein besonders interessantes Beispiel dieser Art sind die leicht dissoziierbaren Fermente des Zymase-Typus (vgl. Abschnitt 4). Es ist gezeigt worden, daß im lebenden Gewebe dasselbe Diphospho-Pyridin-Nucleotid mit verschiedenen Proteinen kombiniert wird und dadurch seine Spezifität ändert.

Diese Treue der Fermente zum Substrat hat auch eine bequeme Grundlage gegeben zu ihrer Bezeichnung und Klassifizierung: Das Ferment wird gekennzeichnet durch Anhängen

Tab. 3. Spezifität der Proteinasen nach BERGMANN

Ferment	Substrat	R*
Pepsin	$\begin{array}{c} \text{R}^* \\ \\ \cdots \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdots \\ \updownarrow \\ \cdots \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHR} \cdot \text{COOH} + \text{NH}_2\text{CH} \cdots \end{array}$	$\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_2 \cdots$ Tyrosyl $\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_2 \cdots$ Phenylalanyl
Trypsin	$\begin{array}{c} \text{R}^* \\ \\ \cdots \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CRH} \cdots \\ \updownarrow \\ \cdots \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} + \text{NH}_2\text{CRH} \cdots \end{array}$	$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdots$ Lysyl $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdots \\ \\ \text{NH} \end{array}$ Arginyl
Chymotrypsin	$\begin{array}{c} \text{R}^* \\ \\ \cdots \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CHR} \cdots \\ \updownarrow \\ \cdots \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} + \text{NH}_2 \cdot \text{CHR} \cdots \end{array}$	$\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_2 \cdots$ Tyrosyl $\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_2 \cdots$ Phenylalanyl

der Endung -ase an den Namen des Substrates, wobei oft noch die Art der durch das Enzym bewirkten Veränderung zur Verdeutlichung dazwischengeschoben wird; z. B. Xanthinoxidase, das Ferment, das Xanthin oxydiert (zu Harnsäure); Nucleinsäure-Depolymerase, das die hochmolekulare Nucleinsäure depolymerisierende Ferment usw. Das Zusammenfassen in Gruppen gleicher Wirkungsweise ergibt sich dann zwanglos – z. B. Esterasen, die Ester-spaltenden Fermente, Oxydasen, Oxydationsfermente usw.

Schwierigkeiten erwachsen einzig dann, wenn die Bestimmung der Spezifität gewisser Fermente nicht oder nur schwer möglich ist. Dies ist der Fall bei den Proteinasen, der wichtigen Klasse der eiweißabbauenden Fermente, wo das Substrat selbst meist ein äußerst komplexes Gebilde nur mangelhaft bekannter Struktur darstellt. Die Einteilung der Proteinase erfolgte denn auch längere Zeit gestützt auf empirische Befunde: Trypsin und Pepsin unterscheiden sich im pH-Optimum ihrer Wirksamkeit, Chymotrypsin wirkt wie Chymosin milchgerinnend, wodurch es sich vom Trypsin, mit dem es vergesellschaftet vorkommt, unterscheidet, usw. In neuerer Zeit sind in zunehmendem Maße proteolytische Fermente aus Organen isoliert worden, für die diese Kriterien nicht mehr anwendbar waren, und die Frage ihrer Zuordnung zu schon bekannten Enzymklassen wurde zum Problem.

Es ist das Verdienst von BERGMANN und seiner Schule, diese Frage untersucht und konkrete Vorschläge zu ihrer Lösung unterbreitet zu haben. Ihr Vorgehen war so, daß die in Frage kommenden Fermente an synthetisch hergestellten Peptiden wechselnder, aber bekannter Aminosäurezusammensetzung geprüft wurden.

Tab. 3 gibt einen Ausschnitt aus den Ergebnissen dieser Arbeiten² wieder, nämlich die Spezifitäten von Pep-

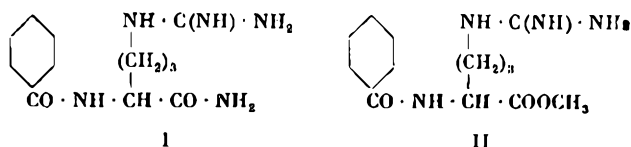
sin, Trypsin und Chymotrypsin gegenüber solchen Modellsubstanzen. Aus diesen Angaben geht hervor, daß Pepsin und Chymotrypsin spezifisch die dem Tyrosyl- oder Phenylalanylrest benachbarte Peptidbindung angreifen, wobei aber im Falle des Pepsins an der charakteristischen Aminosäure die Aminogruppe, im zweiten Falle dagegen die Carboxylgruppe freigesetzt wird. Für Trypsin sind die charakteristischen Aminosäuren, die die Spezifität dieses Fermentes bestimmen, Lysin und Arginin. Wie weit sich diese Verhältnisse bei den Proteinen als Substrate bestätigen lassen werden, bleibt abzuwarten.

Untersuchungen dieser Art, die heute in mehreren Laboratorien weitergeführt werden, sind sehr fruchtbar, besonders bei der Feststellung des Ausmaßes und der Grenzen der Spezifität. Durch Variieren der Modellsubstrate lassen sich so die Einflüsse anderer, in näherer oder weiterer Nachbarschaft zur gespaltenen Bindung stehender Aminosäuren abklären. Solche Einflüsse sind vorhanden und zeigen, daß mit dem Auffinden der in Tab. 3 aufgeführten «charakteristischen» Aminosäuren das Problem noch nicht völlig gelöst ist. Einzelne dieser Modellsubstanzen erweisen sich beim Abbauversuch nicht als Substrate, sondern als Hemmstoffe für das geprüfte Ferment; dies trifft u. a. zu für viele d-Formen von in Peptiden eingebauten Aminosäuren, während die gleiche Verbindung in der l-Form in normaler Weise abgebaut wird. Über einen Fall, bei dem die Grenzen der Spezifität recht weit gezogen erscheinen, haben NEURATH und Mitarbeiter³ vor einiger Zeit berichtet. Nach ihren Beobachtungen ist Trypsin befähigt, nicht nur die Peptidbindung, sondern auch Esterbindungen in geeigneten Substraten zu spalten. Ein solches Sub-

² M. BERGMANN, *Classification of Proteolytic Enzymes*, Adv. Enzymol. 2, 49 (1942).

³ G. W. SCHWERDT, H. NEURATH, S. KAUFMANN und J. E. SNOKE, J. Biol. Chem. 172, 221 (1948); J. E. SNOKE, G. W. SCHWERDT und H. NEURATH, *ibid.* 175, 893 (1948).

stanzpaar ist z. B. Benzoyl-Arginin-Amid (I) und Benzoyl-Arginin-Methylester (II). Aus I wird Ammoniak, aus II Methylalkohol mit gleicher Leichtigkeit durch Trypsin abgespalten.



Reaktionen dieser und ähnlicher Art, die die Grenzen der Spezifität aufzeigen, sind außerordentlich nützlich zur Vertiefung des theoretischen Verständnisses über Wesen und Ursachen der Spezifität.

6. Vorstellungen über den Ablauf von Fermentreaktionen

Praktisch alle Erörterungen hinsichtlich der Natur des Ablaufes von Fermentreaktionen gehen aus von der Annahme, daß an den Beginn der Reaktion die Kollision von Ferment und Substrat zu setzen ist. Zwei Eigenschaften müssen von einem derartigen Komplex gefordert werden. Erstens muß er instabil sein. Ist er stabil, so wird das Substrat das Ferment blockieren, und die Reaktion kann nicht ablaufen. Zweitens muß die Kombination so erfolgen, daß der Spezifität des Reaktionsablaufs Rechnung getragen wird. Aus den schon erwähnten Versuchen an Modellpeptiden geht hervor, daß mehrere Berührungspunkte mit Sicherheit existieren müssen: die zu spaltende Peptidbindung und daneben die «charakteristische» Seitenkette der an der Bindung beteiligten Aminosäure. Um allerdings allen Spezifitätsphänomenen gerecht zu werden, ist es vielleicht besser, von einer «Berührungszone» zu sprechen, in ähnlicher Weise, wie dies für die Antigen-Antikörper-Kombination bei serologischen Reaktionen vorgeschlagen worden ist⁴. Innerhalb dieser Zone sollen Ferment und Substrat sowohl in sterischer Hinsicht wie auch in bezug auf Verteilung und Sinn von geladenen Gruppen genau komplementär gebaut sein, so daß ein enger und hochspezifischer Kontakt, an dem auch VAN DER WAALSsche Kräfte teilhaftig werden, zustande kommen kann.

Die Grenzen der Spezifität wären dann gegeben durch die Ähnlichkeit im räumlichen Aufbau verschiedener Substrate, ein Schluß, der tatsächlich oft durch das Experiment bestätigt worden ist. So erklärt sich beispielsweise auch die «kompetitive» Hemmung von Fermenten durch Substanzen, deren Struktur der des Substrates sehr ähnlich ist.

Die Theorie der Kinetik von Fermentreaktionen, die besonders von MICHAELIS und MENTEN ausgebaut worden ist, basiert ebenfalls auf der Vorstellung eines primär gebildeten Komplexes aus Ferment (E) und Substrat (S), der im Gleichgewicht steht mit den Ausgangsprodukten einerseits und den Endprodukten (E + P) andererseits:



Die Ergebnisse aus der Anwendung dieser Theorie stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten.

Wenn auch gegenüber der Interpretation rein kinetischer Daten eine gewisse Vorsicht angezeigt erscheint, so waren die 1949 von CHANCE veröffentlichten Versuche eindeutig beweisend für die Bildung eines Ferment-Substrat-Komplexes. Durch eine geistreiche optische Registriermethode gelang es ihm, die kurzlebigen Komplexe aus Katalase und Peroxydasen mit den zugehörigen Substraten sichtbar zu machen und deren Bildung und Zerfall messend zu verfolgen⁵.

Andererseits ist die Notwendigkeit eines direkten Kontaktes von Enzym und Substrat in neuerer Zeit auch bestritten worden. ROTHEN⁶ beschrieb 1948 Versuche, bei denen er beobachtet zu haben glaubte, daß Proteine durch Schutzschichten aus Kunststoffen von bis zu 100 Å Dicke hindurch von proteolytischen Fermenten verdaut wurden. Er interpretierte diesen Effekt durch die Annahme von Fernkräften, die, über beträchtliche Distanzen vom Ferment ausgehend, das Substrat beeinflussen sollen. Die Beweiskraft der ROTHENSchen Versuche ist seither mehrfach bestritten worden⁷; auf jeden Fall haben sie bewirkt, daß die ganze Frage der Realität eines Ferment-Substrat-Komplexes erneut aufgerollt wurde.

Zerfall des Ferment-Substrat-Komplexes: Noch spekulativer sind die Vorstellungen hinsichtlich der Vorgänge, die im Ferment-Substrat-Komplex ablaufen müssen, um zum Produkt und neuerdings freigesetzten Ferment zu führen. Wahrscheinlich ist, daß durch die Kombination mit dem Ferment eine Bindung im Substratmolekül durch mechanische oder Ladungskräfte deformiert oder gedehnt wird, bis sie endlich bricht. Es sei dabei in Erinnerung gerufen, daß eine Bindung auch mit andern Mitteln, z. B. durch Erwärmung, in diesen angeregten oder aktivierten Zustand versetzt werden kann; fehlend ist dann jedoch das Element der Selektivität beim Vorliegen mehrerer, energetisch gleichwertiger Bindungen im Substrat.

Die Energie, die benötigt wird, um ein normales Molekül in ein aktiviertes Molekül überzuführen, ist die Aktivierungsenergie ΔH^* , die ihrerseits zusammengesetzt ist aus freier Aktivierungsenergie ΔF^* und den Produkt aus T und ΔS^* (S = Entropie). Es läßt sich zeigen, daß für unsern Fall einer rasch ablaufenden Reaktion ΔF^* , die freie Aktivierungsenergie, zum bestimmenden Faktor wird. Solche ΔF^* -Werte können berechnet werden und bewegen sich in folgenden Größenordnungen (cal/mol), z. B. für Esterhydrolysen: 10000–13000 ohne Ferment,

⁵ B. CHANCE, J. Biol. Chem. 179, 1299, 1311, 1331, 1341 (1949), *ibid.* 180, 865, 947 (1949).

⁶ A. ROTHEN, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2732 (1948).

⁴ I. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2643 (1940); *Endeavour* 7, 43 (1948).

⁷ S. J. SINGER, J. Biol. Chem. 182, 189 (1950); F. KARUSH und B. SIEGEL, Science 108, 107 (1948).

dagegen 4000 als Fermentreaktion. Die entsprechenden Werte für die Hydrolyse von Peptidbindungen sind 20000 (ohne Ferment) und 12000–14000 (fermentativ).

Thermodynamisch ist das Ferment daher zu definieren als eine Substanz biologischer Herkunft, die durch Herabsetzung der freien Aktivierungsenergie eine Reaktion ermöglicht.

7. Fermentative Synthesen

Fermente beschleunigen die Einstellung von Gleichgewichten ungeachtet der Richtung, die die Reaktion dazu nehmen muß. (Auf die *Lage* des Gleichgewichts hat das Ferment dagegen gar keinen Einfluß.) Wir müssen daher erwarten, daß jedes abbauende Ferment dieselbe Reaktion auch aufbauend beschleunigen wird, sofern die äußeren Bedingungen dazu gegeben sind.

Es ist wohl unnötig, die kapitale Bedeutung der fermentativen Synthesen im lebenden Organismus besonders hervorzuheben, sind sie doch der Kernpunkt des ganzen stofflichen Geschehens in der Zelle. Die Tatsache, daß bei geeigneter Arbeitsweise sich häufig die Produkte fermentativer Zellreaktionen isolieren lassen, ist aber auch von großer praktischer Bedeutung. Auf der Fähigkeit der Fermentsysteme, in lebenden Mikroorganismen komplizierteste Synthesen auszuführen bei oft erstaunlicher Anspruchslosigkeit hinsichtlich des Nährmediums, baut sich schon seit jeher die Existenz verschiedener Industrien auf, die an Zahl und Mannigfaltigkeit ihrer Produkte immer mehr zunehmen⁸.

Seltener sind die Fälle, in denen Fermentsynthesen losgelöst vom lebenden Organismus, *in vitro*, ablaufen. Das größte wissenschaftliche Interesse konzentriert sich natürlich auf die Frage nach der *In-vitro*-Synthese von Proteinen unter der Mithilfe von proteolytischen Fermenten. An Modellpeptiden wurde beobachtet, daß Bedingungen existieren, unter denen Proteinasen tatsächlich synthetisch und nicht nur abbauend wirken können. Es ist dabei selbstverständlich, daß sich alle diese Synthe-

sen streng in dem Rahmen bewegen, der durch den Energiegehalt der in die Reaktion eintretenden Bindungen gegeben ist. So können wir im homogenen, isolierten System aus Ferment und reinen Aminosäuren keine Peptidbildung erwarten; häufig sind dagegen in Lösungen, die bereits Peptide enthalten, gekoppelte Reaktionen, bei denen die Energie zum Aufbau einer neuen Verbindung gewonnen wird durch gleichzeitiges Aufbrechen einer andern Peptidbindung. TAUBER⁹ hat denn auch über Versuche berichtet, bei denen aus konzentrierten Peptonlösungen unter Mitwirkung von Chymotrypsin hochmolekulare Gebilde mit Molekulargewichten bis 100000 synthetisiert wurden. Es besteht jedoch kein Zweifel darüber, daß zwischen derartigen, meist schwerlöslichen Polymeren und dem hochorganisierten Proteinmolekül, wie es in der lebenden Zelle entsteht, noch ein gewaltiger Unterschied besteht.

Die Forschungsergebnisse der letzten Jahrzehnte haben uns einen schon recht weitgehenden Einblick in das Wesen und die Gesetze des fermentativen Abbaus verschafft. Das Studium der fermentativen Synthese einerseits und des sinnvollen Zusammenwirkens zwischen Auf- und Abbau in der Zelle andererseits steht erst in den Anfängen und wird die Fermentforscher wohl noch auf Jahre beschäftigen.

Allgemeine Literatur über Fermente

- J. B. SUMNER und G. F. SOMERS, *Chemistry and Methods of Enzymes*, 2. Auflage, Academic Press, Inc., New York 1947.
 R. ABDELHALDEN, *Vitamine, Hormone und Fermente*, 3. Auflage, B. Schwabe, Basel 1946.
 E. BALDWIN, *Dynamic Aspects of Biochemistry*, University Press, Cambridge 1948.
 J. H. NORTHROP, M. KUNITZ und R. M. HERRIOT, *Crystalline Enzymes*, 2. Auflage, Columbia University Press, New York 1948.
 H. TAUBER, *Chemistry and Technology of Enzymes*, Wiley & Sons, New York 1949.
 J. B. SUMNER und K. MYRBÄCK (Herausgeber), *The Enzymes, Chemistry and Mechanism of Action* (2 Bände zu 2 Büchern), Academic Press, Inc., New York 1950/52.
 TH. BERSIN, *Kurzes Lehrbuch der Enzymologie*, 3. Auflage, Gess & Portig, Leipzig 1951.

⁸ A. HESSER, *Industrial Biosynthesis*, Adv. Enzymol. 9, 653 (1949).

⁹ H. TAUBER, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2952 (1949).

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Prof. Dr. H. E. FIERZ-DAVID †

Wir haben die schmerzliche Pflicht, den Hinschied unseres Mitgliedes Herrn Professor FIERZ in der Klinik Hirslanden-Zürich am 25. August 1953 bekanntzugeben. In der nächsten Nummer werden wir einen Nachruf bringen.

Herbsttagung

Wir freuen uns, Ihnen mitzuteilen, daß am 7. November 1953 eine Anzahl Referenten zum Thema «Der Chemiker und seine Welt» sprechen werden. Das Programm der in Basel vorgesehenen Tagung wird an dieser Stelle im Oktober-Heft erscheinen.

Stellenvermittlung

des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Seefeldstraße 8, Zürich 8

Es ist laufend eine größere Anzahl stellensuchender Chemiker bei uns eingeschrieben, welche durch unser Stellenbulletin regelmäßig über Stellenangebote unter *Chiffre* orientiert werden.

Die Stellenvermittlung des SChV ist für Arbeitgeber kostenlos. Wir bitten die Arbeitgeberfirmen, uns ihre Stellenausschreibungen für Chemiker mitzuteilen. Eingehende Offerten werden ihnen durch unsere Stellenvermittlung zugeleitet.

Questions professionnelles Standesfragen Problemi professionali

Registre suisse des Chimistes

Lors de son Assemblée générale du 22 mars 1953, à Zurich, l'Association Suisse des Chimistes a pris la décision de constituer un Registre suisse des Chimistes sur les bases suivantes :

I. *But.* Etablir une organisation générale de la profession et développer les intérêts professionnels de la branche chimique en Suisse.

II. *Registre.* Le Registre suisse des Chimistes se divisera en : a) un Registre pour Chimistes universitaires et de même formation ; b) un Registre pour Chimistes techniciens et de même formation.

III. *Organisation.* L'établissement et la conduite du Registre suisse des Chimistes sont confiés à la Chambre suisse des Chimistes.

IV. *Admission.* Seront admis, sur demande, les candidats qui auront pu fournir la preuve de leur aptitude comme chimiste, par leurs diplômes, par une pratique effective et par leur qualification personnelle. Les conditions pour l'admission seront établies par la Chambre suisse des Chimistes. Les Chimistes admis dans le Registre auront le droit de donner leurs

avis sur les nouvelles admissions. — En cas de motifs sérieux l'admission peut être annulée.

V. *Taxes.* Des taxes d'inscription pourront être exigées pour couvrir les frais de l'examen des demandes d'admission et autres frais éventuels ; elles seront fixées par la Chambre suisse des Chimistes. — Les membres de l'Association Suisse des Chimistes bénéficieront d'une réduction de ces taxes.

L'appartenance au Registre suisse des Chimistes fournira, aux employeurs comme aux employés, une meilleure garantie de l'aptitude non seulement théorique mais aussi pratique et personnelle du chimiste inscrit, respectivement, dans le Registre pour Chimistes universitaires ou techniciens.

La Chambre suisse des Chimistes, convoquée au complet pour le 12 septembre 1953, établira le Règlement d'exécution et de base du Registre suisse des Chimistes, règlement qui sera publié *in extenso*, en allemand et en français, dans le *Chimia*.

L'organisation pratique suivra immédiatement et l'ouverture du dit Registre pourra vraisemblablement avoir lieu au début de janvier 1954.

Le *Chimia*, dans sa rubrique « Questions professionnelles », donnera tous renseignements à cet égard. A. F.

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Progrès récents de la chromatographie. Deuxième partie: Chimie minérale. Par M. LEDERER, 131 pages. Hermann & Cie., Editeurs, Paris 1952. — Der Bedeutung der Chromatographie entsprechend fehlt es nicht an Büchern und Übersichtsreferaten, die einen Einblick in die Theorie und Praxis der chromatographischen Methodik vermitteln wollen. Ihr Akzent liegt aber fast immer auf den Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Chemie oder auf der Beschreibung einer speziellen Technik (z. B. Ionenaustausch). Die vorliegende Monographie füllt eine oft empfundene Lücke aus, indem ein gesamthafter Überblick über die Chromatographie in der anorganischen Chemie geboten wird. Der Stoff ist in einen 1. Teil über Adsorptionschromatographie (15 Seiten), einen 2. Teil über Verteilungschromatographie (44 Seiten) und einen 3. Teil über Chromatographie an Ionenaustauschern (49 Seiten) gegliedert. Das Hauptgewicht wird bewußt auf den 2. Teil gelegt, weil über jenes Gebiet noch keine zusammenfassende Literatur existiert; er zerfällt in je ein Kapitel über Prinzipien (Theorie), Technik, Papierchromatographie der Kationen, Papierchromatographie der Anionen, quantitative Methoden und Elektrochromatographie (Papierelektrophorese). Die kurzen, prägnant formulierten Ausführungen bieten dem Leser die Möglichkeit, sich mühelos mit der Chromatographie anorganischer Substanzen vertraut zu machen. Detaillierte Angaben, wie etwa jene über den gleichzeitigen papierchromatographischen Nachweis von F^- , Cl^- , Br^- und J^- , werden besonders dem Praktiker willkommen sein. 361 Literaturzitate erleichtern schließlich den Zugang zu den Originalarbeiten (vollständig berücksichtigt bis Ende 1951). Das angenehm und sorgfältig gedruckte Buch verfügt über zahlreiche Illustrationen und ein übersichtliches Inhaltsverzeichnis. Seine Lektüre ist jedermann, der sich vor anorganisch-analytische Probleme gestellt sieht, warm zu empfehlen. M. BRENNER

Cytochemistry. A Critical Approach. Von J. F. DANIELL, 139 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1953. Gebunden \$ 4.—. — Die Zytochemie sucht die Gegenwart bestimmter chemischer Verbindungen im Gewebeschnitt nachzuweisen, deren Verteilung (Lokalisation) in den Zellen zu bestimmen und die vorhandenen Mengen quantitativ zu ermitteln. Da chemische

Reagenzien in lebenden Zellen starke Veränderungen hervorrufen, müssen die Gewebe vorgängig fixiert werden. Als für die Zytochemie einzig einwandfreie Fixationsmethode wird die Gefriertrocknung empfohlen. — Die sogenannte Alkali-Phosphatase kann in der Zelle lokalisiert werden, indem man die Schnitte in eine alkalische Lösung (pH 9,3) von einem Mono-Phosphorsäureester und einem Calciumsalz taucht. Örtliche Fällungen von Ca-Phosphat zeigen dann die Lokalisation der Phosphatase an. Da dieses Ferment ziemlich unspezifisch ist, indem es alle möglichen Monoester spaltet, kann an Stelle eines phosphorylierten Zuckers Naphtholphosphat als Indikator verwendet werden; gibt man dem Reaktionsgemisch ein diazotiertes Amin bei, so entsteht ein unlöslicher Azofarbstoff, der die Phosphatase-führenden Stellen der Zelle anzeigt. — Aldehyde, zu denen die Desoxyribose-Nucleinsäure (sogenanntes Chromatin) gehört, können nach FEULGEN mit Hilfe des SCHIFF'schen Reagens lokalisiert werden. Da in der Zelle Acetale und Zucker vorkommen, ist die FEULGEN-Reaktion allein für den Desoxyribose-Nucleinsäure-Nachweis allerdings nicht eindeutig. — Weitere Fehlerquellen bieten bei solchen Indikator-Methoden der Diffusionseffekt, wenn die nachzuweisende Verbindung nach der Zellfixation aus ihrem ursprünglichen Locus auswandert, und der Adsorptionseffekt, wenn sich die gebildeten schwerlöslichen Farbstoffe auf Zellstrukturen, die den nachzuweisenden Stoff nicht enthalten, niederschlagen. — Eine weitere Identifizierungsmethode, die auch quantitativ ausgewertet werden kann, ist die UV-Spektrographie im UV-Mikroskop. Die Purine und Pyrimidine der Nucleinsäuren zeigen ein charakteristisches Absorptionsmaximum bei 2600 Å, die Aminosäuren Tyrosin und Tryptophan dagegen bei 2800 Å. Auch hier wird auf die Möglichkeit von Fehlschlüssen aufmerksam gemacht, indem Pyrimidin- und Phenylringe, die diese charakteristische Absorption verursachen, nicht nur in Nucleinsäuren oder Tyrosin- und Tryptophan-haltigen Polypeptiden vorkommen. — Überhaupt macht das Buch seinem Untertitel «A critical Approach» alle Ehre, indem aufgezeigt wird, wie bei den vielen möglichen Fehlerquellen eine unkritische Anwendung der histochemischen Methoden völlig wertlose oder sogar irreführende Ergebnisse zeitigen kann. Dem chemisch geschulten Zytologen gelingt es jedoch, mit ihnen die stoffliche

Topographie der Zellen abzuklären und damit die Grundsteine für die kommende Zellphysiologie zu legen.

A. FREY-WYSSLING

Electron Structures of Organic Molecules. Von L. N. FERGUSON. 335 Seiten. Prentice-Hall, Inc., New York 1952. – Der Verfasser behandelt chemische Bindung, Valenzwinkel, intramolekulare Kräfte, Dipolmoment, magnetische Suszeptibilität, Resonanz und ihre Anwendung auf die organische Chemie, Absorptionsspektroskopie, aromatische Substitution und Bestimmung der Molekular- und Elektronenstruktur durch physikalische Methoden. Die Darstellung ist sehr anschaulich, mit einem Minimum von Mathematik, besonders der Abschnitt über die chemische Bindung. Im speziellen Teil sind allerdings die Arbeiten europäischer Forscher eher spärlich berücksichtigt worden.

H. MOHLER

Theoretische organische Chemie. Herausgegeben von W. HÜCKEL. Teil I unter Mitarbeit von F. SEEL, 145 Seiten, Teil II unter Mitarbeit von J. GOUBEAU, G. SCHIEBE und G. V. SCHULZ, 160 Seiten. Bände 34/35 des Sammelwerkes «Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946», Verlag Chemie, Weinheim 1953. Broschiert je DM 10.–. – Behandelt werden: Allgemeine Strukturchemie und chemische Bindung, Stereochemie, Freie Kohlenstoffradikale und -biradikale, Reaktionsverläufe, Assoziation, Dipolmoment und Oberflächenspannung, Konstitution und physikalische Eigenschaften, Absorptionsspektren, RAMAN-Spektren, Mechanismus und Kinetik der Polymerisationsvorgänge. Die beiden Bände sind ein Teil der für Deutschland bestimmten Ausgabe der «Fiat Review of German Science» und stellen somit einen wissenschaftlichen Fortschrittsbericht dar, der nur die Leistungen eines einzelnen Landes, Deutschlands, vermittelt.

H. MOHLER

Aromatische Kohlenwasserstoffe. Polyzyklische Systeme. Von E. CLAR. Zweite, verbesserte Auflage. XXII + 481 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. Gebunden DM 69.–. – Die vorliegende zweite Auflage des erstmals vor mehr als zehn Jahren erschienenen Werkes ist weitgehend umgearbeitet und ergänzt worden. Dabei wurden vor allem die Fortschritte in der präparativen Chemie berücksichtigt, wie auch die Neuaufgabe sich in erster Linie an den Experimentalchemiker wendet. Die Zahl der Abbildungen wurde von 58 auf 138 ergänzt, da inzwischen zahlreiche neue Absorptionsspektren polyzyklischer Systeme gemessen wurden.

H. MOHLER

Die Struktur des freien Moleküls. Allgemeine physikalische Methoden zur Bestimmung der Struktur von Molekülen und ihre wichtigsten Ergebnisse. Von H. A. STUART. XXI + 609 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. Gebunden DM 69.–. – Das vorliegende Werk ist der erste Band der Sammlung «Physik der Hochpolymeren», die vier Bände umfassen wird. Bei der Erforschung der Konstitution von Makromolekülen und der aus solchen aufgebauten Körpern ist der Anteil der rein physikalischen Methoden in den letzten fünfzehn Jahren außerordentlich angewachsen, und ohne molekularphysikalische Betrachtungen lassen sich die eigentümlichen physikalischen und technologischen Eigenschaften hochpolymerer Körper nicht verstehen. Der Band bringt die allgemeinen Eigenschaften der Moleküle mit ihren Untersuchungsmethoden, so wie sie im Laufe der vergangenen fünfundzwanzig Jahre, im besonderen bei kleinen Molekülen, bekanntgeworden sind. Die hier gefundenen Beziehungen und Ergebnisse sind eine der Unterlagen für die physikalische Erforschung von Makromolekülen und hochpolymeren Systemen. Der Band ist gleichzeitig eine fast völlig neu geschriebene und die Makromoleküle einbeziehende Neuaufgabe der 1934 von H. A. STUART herausgegebenen *Molekülstruktur*. Der zweite Band wird *Das Makromolekül in Lösung*, der dritte *Ordnungs- und Umwandlungerscheinungen in festen hochpolymeren Körpern* und der vierte Band *Zusammenhänge zwischen der molekularen Struktur und den physikalisch-technologischen Eigenschaften von hoch-*

polymeren Werkstoffen behandeln. Der erste Band ist Prof. Dr. A. BUTENANDT gewidmet.

H. MOHLER

Microwave Spectroscopy. Von W. GORDY, W. V. SMITH und R. F. TRAMBARULO. 446 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 8.00. – Die Mikrowellenspektroskopie wurde 1934 von CLEETON und WILLIAMS eingeführt, doch die nächste Erwähnung dieser Methode in der wissenschaftlichen Literatur erfolgte erst 1946, nachdem während des Zweiten Weltkrieges die erforderlichen Apparaturen entwickelt worden waren. Die Region der Mikrowellen liegt ungefähr im Gebiet der Wellen von 1 mm bis 30 cm. Die Mikrowellenspektroskopie kann somit entweder als eine Ausdehnung der Spektroskopie der Radiowellen oder der ultraroten Strahlen betrachtet werden. In dem erwähnten Gebiet wird vor allem die Rotationsenergie der Moleküle erfaßt. Das vorliegende Werk gibt eine ausgezeichnete Darstellung des gesamten Gebietes, also der Theorie, Technik, Anwendung auf verschiedene Aggregatzustände und Erforschung der Molekülstruktur. Das Literaturverzeichnis weist bereits 812 Zitate auf.

H. MOHLER

Polarography. Von I. M. KOLTHOFF und J. J. LINGANE. Zweite, bereinigte Auflage in zwei Bänden. Vol. I: *Theoretical Principles—Instrumentation and Technique*, 420 Seiten, gebunden \$ 9.00. Vol. II: *Inorganic Polarography—Organic Polarography—Biological Applications—Amperometric Titrations*, S. 421 bis 990, gebunden \$ 11.00. Interscience Publishers, Inc., New York 1952. – In den zwölf Jahren seit dem Erscheinen der ersten Auflage ist die Anzahl der Veröffentlichungen über die von HEYROVSKY entdeckten Polarographie so stark angestiegen, daß gegenwärtig mehr als zweihundert Arbeiten jährlich erscheinen. Die auf den Gebieten der praktischen Anwendung und theoretischen Deutung der Ergebnisse erzielten Fortschritte sind so groß, daß die meisten Kapitel neu verfaßt und durch weitere ergänzt werden mußten. «Polarographic analysis is a complex subject that is far more simple on paper than in actual practice. The limiting current and other wave characteristics are influenced by a great many factors, and the effect of each of these must be recognized and controlled. Anyone who attempts to apply polarography to a practical analytical problem without first taking the time to learn the fundamental theory of the method is simply inviting failure. No amount of elegant equipment can compensate for a lack of fundamental knowledge. We do not mean to imply that routine polarographic analyses cannot be performed by technicians of limited training, but this should be done under supervision of a chemist well versed in the theoretical and practical fundamentals of polarography.» Aus diesen Erwägungen der Autoren heraus sind rund ein Drittel des gesamten Werkes der Theorie gewidmet. Auf mehr als hundert Seiten wird die Technik besprochen. Im zweiten Band wird die praktische Anwendung dieser eleganten Methode behandelt; den Schluß bildet ein Abschnitt über amperometrische Titration.

H. MOHLER

Applied Inorganic Analysis. With Special Reference to the Analysis of Metals, Minerals, and Rocks. 2. Auflage. Von W. F. HILLEBRAND, G. E. F. LUNDELL, H. A. BRIGHT und J. I. HOFFMAN. 1034 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1953. Gebunden \$ 15.00. – Die erste Auflage dieses Buches wurde 1923 unter der Leitung von W. F. HILLEBRAND, vom «National Bureau of Standards» in Washington, begonnen und nach dessen im Jahre 1925 erfolgtem Tod vor allem von G. E. F. LUNDELL, im gleichen Bureau tätig, 1929 zum Abschluß gebracht. Die Neuaufgabe wurde von LUNDELL, BRIGHT und HOFFMAN, alle drei Autoren vom «National Bureau of Standards», bearbeitet. Im Vordergrund stehen die klassischen Methoden der Gravimetrie und Volumetrie, die sich in der Analyse von Metallen, Mineralien und Gesteinen bewährt haben, während Polarographie, Chromatographie, Flammphotometrie, Fluorimetrie, Massenspektrographie, Röntgenstrahleninterferenzen nur kurz erwähnt werden.

H. MOHLER

Chemical Analysis of Industrial Solvents. Von M. B. JACOBS und L. SCHIEFLAN. 501 Seiten. Interscience Publishers, New York 1953. Gebunden \$ 10.00. – Das in der Reihe «Chemical Analysis—A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications» erschienene Werk entspricht einem großen Bedürfnis. Ein ähnliches Buch war schon vor mehr als zehn Jahren von Professor C. NAEGLI gemeinsam mit dem Springer-Verlag, Wien, geplant und von ersterem schon teilweise bearbeitet worden. Nach dem Ableben von Professor NAEGLI sollte das Werk von mir zu Ende geführt werden, was aber durch besondere Umstände nicht möglich geworden war. Einleitend wird die richtige Probenentnahme beschrieben, es folgen physikalische und allgemeine, physikalisch-chemische Methoden, physiologische Wirkung industrieller Lösungsmittel, Methoden zur Bestimmung von Lösungsmitteldämpfen und allgemeine Analysenmethoden für Lösungsmittelgemische. Zwei Drittel des Werkes sind jedoch der Behandlung der Eigenschaften, des Nachweises und der Bestimmung industrieller Lösungsmittel gewidmet. Das Werk ist sehr klar geordnet und sorgfältig dargestellt.

H. MOHLER

Kesselbetrieb. Herausgegeben von der Vereinigung der Großkesselbesitzer. 3. Auflage. XV + 528 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1953. Gebunden DM 36.—. – In der chemischen Technik ist die rationelle und sichere Dampferzeugung ein wichtiger Faktor. Auch den erfahrenen Betriebsingenieur wird es daher interessieren, davon zu hören, was im Kesselbetrieb anderer Fabriken gemacht wird. Die von der deutschen Vereinigung der Großkesselbesitzer herausgegebene und von einer Reihe von Betriebsingenieuren verfaßte Sammlung von Betriebserfahrungen, die umfassend die aktuellen Probleme bespricht, ist daher auch für jeden Chemiebetrieb mit Dampferzeugung nützlich. Die Beschreibung der verschiedenen Kesselbauarten betrifft wohl nur die Großkessel (darunter auch die Sulzer-Zwangdurchlaufkessel), doch lassen sich die meisten der in dem Buch enthaltenen Angaben, wie etwa die über Betriebsführung und Überwachung oder über Feuerungen, auch auf kleinere und kleinste Kesseltypen übertragen. Für den Chemiker von Nutzen sind die Abschnitte über Brennstoffe, Speisewasserpflege und Korrosionen. Dem Kesselbetrieb wird das Buch eine wertvolle Hilfe sein.

L. PIATTI

Einführung in die organische Chemie. 15. Auflage. Von O. DIELS. 344 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Gebunden DM 16.—. – Die «Einführung» von O. DIELS soll die angehenden Organiker, Mediziner und Biologen mit den grundlegenden Ergebnissen der organischen Chemie vertraut machen. Die vorliegende fünfzehnte, neubearbeitete Auflage erfüllt diese Forderung in bezug auf die Auswahl des gebotenen organischen Stoffes sehr gut. Selbst die Forschungsergebnisse der letzten Jahre sind gebührend berücksichtigt. Der sich darauf beziehende Text ist klar und lebhaft abgefaßt. Um so mehr bedauert man, daß die theoretische organische Chemie, deren wichtigste Erkenntnisse gerade in einer modernen Einführung nicht fehlen dürfen, völlig ungenügend weggekommen ist. Die unscharfe Formulierung und die inkonsequente Anwendung der spärlichen Ansätze wird den Studenten nur verwirren. Aus diesem Grund hinterläßt das vom Verlag vorzügliche ausgestattete Werk, in dem allerdings auch noch einige Druckfehler auszumergen sind, einen etwas zwiespältigen Eindruck.

H. SCHMID

Organic Reactions. Vol. VII. Von R. ADAMS, unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen. VIII + 440 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 9.—. – Die von ROGER ADAMS seit 1942 herausgegebene Sammlung organisch-synthetischer Methoden «Organic Reactions» hat in der Fachwelt eine so große Verbreitung und Anerkennung gefunden, daß sich ein neuerliches Eingehen auf ihren allgemeinen Charakter erübrigt. Der sechsen in der gewohnt vorzüglichen

Aufmachung herausgekommene siebente Band enthält sieben Kapitel über folgende Reaktionen: 1. Die von PECHMANNsche Cumarinsynthese aus Phenolen und Apfelsäure- bzw. β -Ketosäureestern (S. SETINA und R. PHADKE). 2. Die SKRAUPsche Chinolinsynthese (R. MANSKE und M. KULKA). 3. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Alkylierungen mit Aminen und Ammoniumsalzen, bei denen «aktive» H-Atome an Kohlenstoff durch den Alkylrest geeigneter Amine bzw. Ammoniumsalze substituiert werden (J. BREWSTER und E. ELIEL). 4. Der von BRAUNSCHE Bromcyan-Abbau (H. HAGEMAN). 5. Hydrogenolytische Spaltung der für den zeitweiligen Schutz von Hydroxyl-, Amino- und Thiolgruppen wichtigen O-, N- und S-Benzylverbindungen (W. HARTUNG und R. SIMONOFF). 6. Herstellung von als Zwischenprodukte bedeutungsvollen aliphatischen Isonitroso- und Oximinoderivaten durch Nitrosierung (O. TOUSTER). 7. Überführung von Olefinen in Epoxyde und Glykole mittels organischer Persäuren (D. SWERN). – Bei dieser Gelegenheit möchte der Rezensent den Wunsch aussprechen, daß in einem der kommenden Volumes Nachträge zu den vor mehr als einem Jahrzehnt erschienenen Bänden enthalten sein mögen. Derartige Werke müssen ja stets auf der Höhe der Zeit gehalten werden, wenn sie ihren Wert beibehalten sollen.

H. SCHMID

Recent Progress in Hormone Research. Vol. VIII. Herausgegeben von G. PINCUS. 603 Seiten. Verlag Academic Press, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 10.80. – Dieser achte Band (siebenter Band s. *Chimia* 6, 222, 1952) enthält die an der letzten «Laurentian Hormone Conference» gehaltenen Vorträge über Chemie und Biochemie der Adrenocorticosteroide, Adrenocortico-Physiologie (Symposium on Diseases of Adaptation), Physiologie der Reproduktion und die Wachstumshormone und ihr Einfluß auf den Stoffwechsel.

CH. SCHWEIZER

Reports on the Progress of Applied Chemistry. Vol. XXXVI: 1951, 878 Seiten. Gebunden £ 2.0.0.; Vol. XXXVII: 1952, 983 Seiten. Preis nicht bekannt. Verlag: Society of Chemical Industry, London. – Als Gegenstück zu den von der «Chemical Society» herausgegebenen Jahresberichten über reine Chemie erscheinen alljährlich die beliebten Berichte der «Society of Chemical Industry» über die Fortschritte der angewandten Chemie. Der Band XXXVI umfaßt die Gebiete Brennstoffe und Brennstoffprodukte (Gas und destruktive Destillation, Teer und Teerprodukte, Mineralöle, Brennstoffe), Chemie-Ingenieur-Wesen und Wasser (Strömungstechnik, Baustoffe, Abfälle, Wasserversorgungen), organische Chemie (Organische Schwerchemikalien, Zwischenprodukte und Farbstoffe, Feinchemikalien und Pharmazeutika, Photographische Materialien und Verfahren, Waschmittel, Kosmetik- und Toilettenartikel), anorganische Chemie (Eisen und Stahl, Nichteisenmetalle, Elektrochemische und Elektrometallurgische Industrien, Säuren, Alkalien und Salze, Keramische Produkte und Zemente, Glas, Industrielle Gase), biologische Produkte (Fette und Reinigungsmittel, Harze, trocknende Öle, Lacke und Anstrichfarben, Kautschuk, Leder, Antibiotika), Textilien, Kunststoffe und Klebemittel (Cellulose und Papier, Cellulosechemie, Nichtcellulosechemie, Kunststoffe, Grundprinzipien der Adhäsion, Klebemittel) und Nahrungsmittel und Agrikultur (Landwirtschaft und Gartenbau, Schädlingsbekämpfung, Ätherische Öle, Zucker, Stärke, Brauen, Mälzen und verwandte Verfahren, Enzyme, Nahrungsmittel). Im Band XXXVII ist unter Nahrungsmittel und Agrikultur ein Kapitel über die allgemeine mikrobiologischen Verfahren, unter anorganische Chemie solche über Metallkorrosion und Straßen- und Baumaterialien, unter organische Chemie ein solches über Explosivstoffe mit Weglassung der Kosmetik- und Toilettenpräparate neu aufgenommen worden. Das Kapitel über Harze, trocknende Öle, Lacke und Anstrichfarben ist in diesem Band unter Textilien, Kunststoffen, Klebemittel und Anstrichfarben ein-

gereicht. Schon diese Aufzählung und die obigen Angaben der Seitenzahlen geben einen Begriff von dem reichen Umfang dieser Berichte. Umfangreiche Sachverzeichnisse bestätigen diesen Eindruck. Neu ist im Band XXXVII auch ein Namenverzeichnis hinzugekommen. Jedes Kapitel ist von einem Spezialisten bearbeitet. Es sind auch wichtige Patente berücksichtigt. Ferner werden wirtschaftliche Angaben gemacht. Diese wertvollen und zugleich äußerst preiswürdigen Fortschrittsberichte dürften ihren Platz auf dem Arbeitsplatz jedes sich mit angewandter Chemie beschäftigenden Chemikers finden. Aber auch für den wissenschaftlichen Chemiker bieten sie eine rasche Orientierung über die Fortschritte auf technischem Gebiet.

CH. SCHWEIZER

Die Entwicklungsgeschichte der Chemie. Zweite, erweiterte Auflage. Von H. F. FIERZ-DAVID. 429 Seiten. Birkhäuser, Basel 1953. Gebunden Fr. 24.95. – Die Neuauflage stellt im wesentlichen einen unveränderten Abdruck der im Jahre 1945 erschienenen ersten Auflage dar. Der Verfasser hielt es nicht für wünschenswert, auf die neueren Entdeckungen auf medizinischem Gebiet (Penicillin, Streptomycin, p-Aminosalicylsäure usw.) und auch auf anderen Gebieten einzugehen, weil sie zum Teil noch im Versuchsstadium, zum Teil in rascher Entwicklung begriffen sind. Professor M. FIERZ, Basel, hat auf Wunsch des Verfassers einen kurzen Beitrag über die Kernphysik geschrieben, der als notwendig erachtet wurde, weil seit dem Erscheinen der ersten Auflage die Entdeckung der Atom-bombe bekanntgegeben worden ist. Die Ausstattung des Werkes ist wiederum vorzüglich.

Die Chemie der natürlichen Alkaloide. Mit besonderer Berücksichtigung ihrer Biogenese. Von GERTRUD WOKER. I. Hälfte, 448 Seiten. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1953. Geheftet DM 78.–. – Nach einer Einleitung über die Reihenfolge der Entdeckung der Alkaloide werden folgende Gruppen unter besonderer Berücksichtigung ihrer Biogenese behandelt: die dem Glykokollbetain analog konstituierten Verbindungen, Alkaloide, die sich von Codehydrasen und ihrer Nicotinsäureamidkomponente ableiten lassen, und Alkaloide mit α -ständiger Seitenkette. Die zweite Hälfte des Werkes, die voraussichtlich Ende 1953 erscheinen soll, wird Cocaalkaloide, Lobeliaalkaloide und Alkaloide, die sich vom Tyrosin und Tryptophan ableiten, behandeln. Den Schluß der zweiten Hälfte wird eine große Übersichtstabelle über den analytischen Nachweis der Alkaloide bilden.

Zeitschriften und Bücher 1953. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstraße. 52 Seiten mit 90 Porträts auf 26 Kunstdrucktafeln. – Der Verlag Chemie hat von seinem neuen Verlagsverzeichnis eine behilderte Sonderausgabe herausgebracht, die auf 26 Kunstdrucktafeln 90 Porträts seiner Herausgeber und Autoren bringt. Dieser neue umfangreiche Katalog zeigt

zugleich auch den Aufschwung des Verlages Chemie, der neben seinen zehn Fachzeitschriften unter seiner Buchproduktion Werke wie *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* aufweist und kürzlich auch das Sammelwerk *Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946* (für den Verkauf bestimmte Ausgabe der *FIAT Review of German Science*) übernommen hat. Von den noch nicht erschienenen Bänden (17) sind inzwischen bereits die fehlenden 7 Chemie-Bände (W. HÜCKEL, *Theoretische organische Chemie*, I–II; K. ZIEGLER, *Präparative organische Chemie*, II–III; R. KUHN, *Biochemie*, II–IV) erschienen, womit das Gebiet der Chemie jetzt abgeschlossen ist. Die restlichen Bände der Gebiete Mathematik, Physik und Medizin erscheinen ebenfalls in rascher Folge noch im Laufe dieses Jahres, womit das 84bändige Werk dann vollständig vorliegen wird. Eine Vorschau auf neue Bücher, die bereits in Arbeit genommen sind, schließt den Fachkatalog ab. Außer diesem Verlagsverzeichnis brachte der Verlag Chemie kürzlich in seiner Sortiments- und Antiquariatsabteilung einen Fachkatalog «Chemie – Grenzgebiete der Chemie» heraus, der – in etwa 500 Stichworte aufgegliedert – über 4000 Titel bringt, wobei auch die Auslandsliteratur berücksichtigt wurde.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESSENIUS und G. JANDER. III. Teil: Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band V a β : *Elemente der fünften Hauptgruppe (Phosphor)*. XIII + 370 Seiten. Geheftet DM 72.–. Band VIII b I: *Elemente der achten Nebengruppe III (Platinmetalle)*. XIII + 118 Seiten. Geheftet DM 24.–. Springer-Verlag, Berlin 1953.

Chemical Constitution. Von J. A. A. KETELAAR. VIII + 398 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1953. Gebunden 40 s.

Handbuch der technischen Elektrochemie, 5. Band, 1. Teil: *Calciumkarbid und die Karbidindustrie*. Von M. WILDHAGEN. VIII + 117 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1953. Gebunden DM 9.50.

Catalogus van Chemische Apparatuur. Verlag: Bureau voor Bedrijfsdocumentatie, Hilversum 1953.

Vom Celluloid bis zum Polyaddukt. Von K. MIENES. 82 Seiten. Carl-Hanser-Verlag, München 1953. Gebunden DM 8.50.

Data for X-Ray Analysis. Von W. PARRISH. Vol. I: *Charts for Solution of Bragg's Equation*, 99 Seiten. Vol. II: *Tables for Computing the Lattice Constant of Cubic Crystals*, 81 Seiten. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven. Je Fr. 10.–.

Repetitorium der Chemie, Teil I: *Allgemeine Chemie*. Von H. REMY. VIII + 190 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1953. Gebunden DM 6.–.

Extraits Referate Relazioni

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

Allgemeine anorganische Industrien Industries minérales générales

661.48... *Fluor*. E. M. OTT, Chem. Eng. News 31, 1626–8 (1953). – Die F-Chemie hat in den letzten zehn bis fünfzehn Jahren besonders in den USA einen großen Aufschwung erlebt. Der Flußspatverbrauch (bezogen auf CaF_2 -Gehalt) der USA ist von 18000 t (metr.) im Jahr 1938 auf 120000 t bei Kriegsschluß gestiegen und hat, nach einigen Rückschlägen, im Jahr 1951 annähernd wieder diesen Stand erreicht. Die Kapazität der Anlagen für HF-Herstellung in den USA beläuft sich heute

auf rund 60000 t HF. – Ausgangsmaterial ist vorwiegend der Flußspat, daneben aber auch Kryolith sowie fluorhaltige Abgase der Phosphatdüngerherstellung. Der F-Bedarf für die Herstellung von F-Verbindungen wird auf 42 % der gesamten HF-Produktion geschätzt und etwa gleichviel F wird in der Al-Industrie für die Elektrolyse und zum Teil auch für Raffinations- und Flußmittel verbraucht, vorwiegend in Form von Kryolith, zum Teil auch als AlF_3 und andere Fluoride. Von großer Bedeutung war das F für die Anreicherung des für Kernreaktionen («Atombomben») brauchbaren Uran-Isotops ^{235}U . Flußsäure wird ferner gebraucht zum Beizen und Ätzen in metallurgischen Betrieben und bei der Glasverarbeitung.

Organische F-Verbindungen dienen als Kühlmittel in Kältemaschinen (Freon/Frigen), als Isolierstoff in der Elektroindustrie und zur Herstellung von Kunststoffen.

A. KOLLER

77... *Al-Phot, das photographische Aufnahme- und Kopiermaterial auf Aluminium*. Technica 2, 1-4, 11-5 (1953). - Es werden die anodische Oxydation - Schichtwachstum, Einteilung der Elektrolyte, Sealen, Färben - von Aluminium und die Herstellung und Verwendung von photographischem Material aus Aluminium beschrieben. Nach dem neuesten Verfahren wird in eine speziell hergestellte Oxydschicht Silber eingelagert. Durch einfache, vom Verbraucher auszuführende Operationen wird die Oxydschicht lichtempfindlich gemacht durch Umwandlung des Silbers in Ag-Chlorid und -Bromid. Das weitere Vorgehen - Belichten, Entwickeln, Fixieren, Tönen - erfolgt nach bekannten photographischen Methoden. Die Al-Phot-Platte ist etwas weniger empfindlich als photographisches Kopierpapier. Durch das Al-Phot-Verfahren werden maßgetreue, unbegrenzt haltbare und praktisch unzerstörbare Kopien erhalten, die sich zur Herstellung von Schildern, Skalen, Plänen, Dokumenten und Halbtonbildern eignen.

Metallurgie / Métallurgie

669.71... *Die Behandlung der Aluminiumabfälle zur Herstellung hochwertiger Metalle*. J. SPIRYTUS, *Fonderie* 88, 3417-30 (1953). - Die metallurgische Minderwertigkeit von Al-Umschmelzlegierungen gegenüber Hüttenlegierungen bei gleicher chemischer Zusammensetzung beruht auf ihren nichtmetallischen Verunreinigungen, hauptsächlich Gasen. Es gibt aber heute Methoden (Behandlung mit Gasen, Flußmitteln usw.), um diese Verunreinigungen und damit ihre Einflüsse auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Umschmelzlegierungen zu entfernen. Es wird deshalb die Forderung aufgestellt, die Unterscheidung zwischen Legierungen erster und zweiter Schmelzung wie in anderen Ländern auch in Frankreich aufzugeben. Nach einer theoretischen Betrachtung des Problems Gas im Metall werden das Herkommen der Gase, ihr Einfluß auf die Legierungseigenschaften und die Entgasungsmöglichkeiten beschrieben. Resultate von Versuchen zeigen die Verbesserung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften von gereinigten Legierungen. H. KELLER

669.71... *Der gegenwärtige Stand des elektrolytischen und chemischen Glänzens (Polierens)*. H. W. DETTNER, *Metall* (Berlin), 7, 325-8 (1953). - Durch das elektrolytische und chemische Glänzen, das besonders beim Aluminium schöne Erfolge erzielt hat, ergeben sich verringerte Kosten der Oberflächenveredelung, die bei komplizierten und kleinen Teilen überhaupt nur mit diesen Methoden möglich ist. Homogene Werkstücke vorausgesetzt, lassen sich durch die Glanzung, bei der durch die Wirkung einer sich bildenden Schutzschicht die Oberflächenerhebungen stärker abgetragen werden als die Vertiefungen, verbesserte Oberflächeneigenschaften erzielen (Reflexionsvermögen, Kaltverformbarkeit usw.). Die ersten Glanz-elektrolyte basierten auf Perchlorsäure-Acetanhydrid; heute verwendet man hauptsächlich Phosphorsäurebäder mit Zusatz von Schwefelsäure oder Glycerin, schwefelsäure-, chromsäure- und salpetersäurehaltige Bäder und speziell für Al fluß- und borsäure Elektrolyte und eine alkalische Na-Sulfatlösung. Die einzelnen Verfahren arbeiten bei verschiedenen Temperaturen und Stromdichten. Die chemischen Glanzverfahren für Al arbeiten mit Salpetersäure-Ammoniumbifluorid (Erstwerkverfahren) und mit Schwefelsäure-Phosphorsäure-Salpetersäure (Alupol). H. KELLER

669.71... *Aluminium in der Papierindustrie*. E. MEILI, *Aluminium Suisse* 3, 100-3 (1953). - In den Papierfabriken wird heute bei der Trocknung der Papierbahnen das aufsteigende Dampf-Luftgemisch zur Vorwärmung von Frischluft verwendet. Trotz der feuchten Atmosphäre haben sich dabei Apparaturen

aus Rein-Al bewährt. Über der Trockenpartie der Papiermaschine ist eine Haube aus Al mit verschiebbaren Seitenwänden angebracht. Im Flächenaustauscher (Kanäle aus Al-Blech) wird Frischluft vorgewärmt, und nachher wird im Spiralaustauscher noch Wasser vorgewärmt, das an schraubenförmig gewundenen Rein-Al-Stäben herunterrieselt (System Sulzer). Neben den Wärmeaustauschern werden auch Luftkanäle, Ventilatoren und Gliederklappen, die alle mit feuchter Abluft in Berührung kommen, aus Al und dessen Legierungen hergestellt. H. KELLER

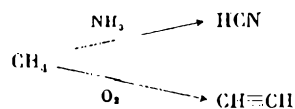
669.71... *Einige Anwendungen des Aluminiums im Gartenbau*. D. WOESSNER, *Aluminium Suisse* 3, 93-9 (1953). - Al wird zur Herstellung von zahlreichen Gartenbaugeräten verwendet, da es dauerhafter ist als Holz, nicht von Pilzen befallen wird und da es leichter und beständiger als Eisen ist. Es werden Versuche über die Verwendbarkeit von Al im Gartenbau und ein Al-Beerenerntekorbbeschrieben. Als Bindematerial für Himbeerpflanzen erwies sich Al-Draht von 1 mm als vorteilhaft gegenüber Bindegarn und Bindeweiden, besonders bezüglich Zeitaufwand. Tomatenstäbe aus Anticorodal waren Holzstecken und feuerverzinkten Weidrahtpyramiden überlegen. Bohnenstangen aus Aldrey erwiesen sich ebenfalls als vorteilhaft. H. KELLER

Allgemeine organische Industrien Industries organiques générales

661.71... *Acrylnitril*. A. J. WEITH jr., *Chem. Eng. News* 31, 2763-5 (1953). - Acrylnitril wird heute vorwiegend durch Anlagerung von Blausäure an Acetylen gewonnen:



Die beiden Ausgangsprodukte können unter anderem aus Naturgas erhalten werden:



Während 1945 die Verwendung von Acrylnitril für die Herstellung von synthetischem Kautschuk und von Kunststoffen dominierte, hat seither seine Verwendung für Gewinnung von Kunstfasern stetig an Bedeutung zugenommen und dürfte im Jahre 1955 alle anderen Verwendungsarten überflügeln. Eine gewisse Bedeutung dürfte aber auch die Verarbeitung auf chemische Zwischenprodukte erreichen. Diese «Acrylchemie» kann auf der Reaktionsfähigkeit der Nitrilgruppe, der Doppelbindung oder der beiden zusammen aufgebaut werden. Die zwei wichtigsten Derivate, welche durch Umsetzung an der Nitrilgruppe entstehen, sind Acrylamid $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ und Acrylsäure CH_2CHCOOH . Von der Umsetzung an der Doppelbindung leiten sich die Harzausgangsprodukte Succinnitril ($-\text{CH}_2\text{CN}$)₂, Thiodipropionnitril $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ und Propionnitril $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ab. Von den Produkten, welche sowohl eine Umsetzung an der Nitrilgruppe als auch an der Doppelbindung beanspruchen, steht das auf Pantothensäure verarbeitbare β -Alanin $\text{NH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ an erster Stelle. Äthylenbisoxypopylamin ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)₂ und Tetramethylethylendiamin ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)₂ haben eine Struktur, die sie als Ausgangsprodukte für Faserstoffe, Kunststoffe und Pharmazeutika geeignet machen dürften. Diäthylaminopropylamin (C_2H_5)₂ $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ hat weitgehende Verwendung als Amin-katalysator zum Altern von Epoxydharzen gefunden. C. S.

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

667.2... *Zeitgemäße Überlegungen zur Verwendung von Copraninfarbstoffen*. Färbereilaboratorien der Ciba, Ciba-Rdsch.

109, 4017 (1953). – Die Coprantinfarbstoffe (Chimia 4, 15, 1950) sind gut licht- und waschecht, aber nicht kochfest. Daraus ergeben sich ihre Anwendungsgebiete. Gegenüber Schwefelfarbstoffen bieten die Coprantinfarbstoffe den Vorteil einer wesentlich besseren Lichtechtheit und einer größeren Nuancenauswahl. Obschon die Coprantinfarbstoffe gegenüber den Küpen- und stabilisierten Formen von Küpenfarbstoffen nichts zu einer Echtheitsverbesserung beitragen, werden sie für bestimmte Artikel, wie Matratzenstoff und Manchestersamt, wegen ihrer Billigkeit und leichten Anwendbarkeit vorgezogen. Ein Ersatz der gewöhnlichen substantiven Baumwollfarbstoffe durch Coprantinfarbstoffe bietet kaum Interesse, denn die besseren Echtheiten sind für die in Frage kommenden Artikel ohne Belang. Die lichtechten substantiven Farbstoffe sind in bezug auf Lichtechtheit mit den Coprantinfarbstoffen vergleichbar, bessere Naßeuchtigkeit spielt hier nur bei mittleren und dunklen Tönen von z. B. Damen- und Kinderkleiderstoffen eine Rolle. C. S.

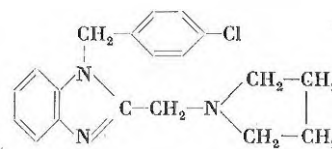
667.2... *Das Färben von Polyamidfasern mit Cibalanfarbstoffen*. R. WITTEVER, Ciba-Rdsch. 109, 4016 (1953). – Neue Möglichkeiten für das Echtfärben von Polyamidfasern eröffnet die Verwendung von Metallkomplexfarbstoffen. Die Cibalanfarbstoffe färben nämlich Polyamidfasern und -textilien in ähnlicher Weise wie Wolle. Die Töne auf diesen Materialien stehen denen auf Wolle sehr nahe. Der Färbeprozess ist verhältnismäßig einfach. Ein besonderer Vorteil liegt darin, daß die Cibalanfarbstoffe praktisch keine Sättigung aufweisen, so daß sich tiefe Bordeaux-, Braun-, Marineblau- und Schwarztöne erzielen lassen. Besonders in hellen Tönen wird ihre allgemein hohe Lichtechtheit geschätzt; nach heutiger Erfahrung stellen die mit ausgesuchten Cibalanfarbstoffen auf Polyamidfasern erzielten Lichtechtheitswerte ein Maximum dar. Auch die Naßeuchten von Cibalanfärbungen auf Polyamidfasern sind allgemein sehr hoch, besonders auch gegen alkalische Behandlungen. Die Cibalanfarbstoffe können leicht miteinander kombiniert werden. Durch Zusatz eines nichtionogenen Textilhilfsproduktes mit hohen Dispergiereigenschaften läßt sich ein günstiger Einfluß auf die Gleichmäßigkeit der Färbung und Durchdringung des Materials erzielen. C. S.

677.47... *Redon, eine Polyacrylnitrilfaser der Phrix-Gruppe*. Reyon, Zellwolle 30, 357 (1952); nach Textil-Rdsch. 8, 380 (1953). – Eine noch breitere Anwendung als Orlon scheint der nach dem Trockenspinnverfahren hergestellten Polyacrylnitrilfaser Redon bevorzugen. Sie ähnelt zwar in vielen Eigenschaften dem Orlon, hat aber außerdem höhere Dehnung und große Bauschelastizität. Die Faser läßt sich unter normalen Verhältnissen färben, kann aber auch in der Spinnmasse gefärbt werden. Sie ist wärmehaltiger als Wolle und absolut kochfest, unlöslich in allen Lösungsmitteln und säurebeständig, nichtfilzend, nichtschumpfend und mottenfest. C. S.

677.47... *Die PAN-Faser*. Reyon, Zellwolle 30, 308 (1952); nach Textil-Rdsch. 8, 380 (1953). – Auch die PAN-Faser ist eine dem Orlon ähnliche synthetische Faser auf Polyacrylnitrilfaserbasis. Einstweilen wird sie als endloser Faden erzeugt. Sie ist gut hitzebeständig, alterungsbeständig, motten- und mikrobensicher sowie hochwiderstandsfähig gegen Sonnenbestrahlung und industrielle Dämpfe und Gase. C. S.

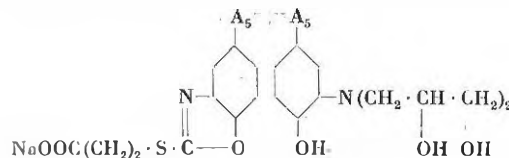
Arzneimittel, Gifte, Kosmetika und Riechstoffe Produits pharmaceutiques, substances toxiques, produits cosmétiques et parfums

615.31... *«Allercun», ein neues synthetisches Antihistaminicum*. W. SCHULEMANN und H. FRIEBEL, Dtsch. med. Wschr. 78, 540 (1953); nach Angew. Chem. 78, 382 (1953). – Außer durch gute Verträglichkeit zeichnet sich das Allercun



auch durch einen ungewöhnlich breiten therapeutischen Index aus. C. S.

615.31... *Das Anti-Lues-Präparat «Spirotrypan»*. H. J. HEITE und H. HÜLSBRINK, Dtsch. med. Wschr. 78, 643–6 (1953); nach Angew. Chem. 65, 382 (1953). – Es wurde festgestellt, daß das Spirotrypan von der Formel



in seiner therapeutischen Wirksamkeit dem Neo-Salvarsan ebenbürtig, in der örtlichen und allgemeinen Verträglichkeit aber überlegen ist. Die Nebenwirkungen sind der Art nach leichter, der Zahl nach geringer. Es ist auch intramuskulär anwendbar. C. S.

615.32... *Fortschritte in der Isolierung und Untersuchung der Blutproteine*. R. STRÄSSLE, Experientia 9, 242–52 (1953). – Mehrere Blutkomponenten ließen sich mit Hilfe der bisherigen Methoden nicht in nativem Zustand erhalten. Dies gilt besonders für die Blutkörperchen, die Enzyme, aber auch bereits für das γ -Globulin. Diese Mängel konnten durch die neuesten Fraktionierungsmethoden behoben werden, welche sich in erster Linie auf selektive Adsorption oder auf Differentialzentrifugation unter Ausnützung der verschiedenen Dichte der Blutkörperchen gründen. Auf Grund der Erkenntnis, daß die Blutkörperchen Erythrocyten, Leukocyten und Thrombocyten eine wichtige Quelle von Enzymen darstellen, die bei geringster Schädigung der Blutkörperchen frei werden und ihre Wirkung an den Bluteiweißstoffen entfalten, war eine schonende Abtrennung vorgängig jeder weiteren Blutplasmafraktionierung unumgänglich. Da die Thrombocyten noch weniger leicht sedimentieren als die Leukocyten, hat man vorgeschlagen, nach Entfernung der Erythrocyten die beiden Zellsorten durch verschieden intensives Zentrifugieren zu trennen. Für die Fraktionierung des Plasmas hat man von der selektiven Löslichkeitsbeeinflussung einzelner Plasmaproteine durch zweiwertige Metall- und Erdalkalimetallionen Gebrauch gemacht. Neueren Datums sind Bestrebungen, auf den Gebrauch von Alkohol als Fällungsmittel und damit auf Temperaturen unter null Grad zu verzichten, um dafür im Gegensatz zu früheren Arbeitsweisen spezifische Wechselwirkungen zwischen den Plasmaproteinen einerseits und zwischen Metallionen und Zuckern andererseits auszunützen. In geeigneter Form und in trockenem Zustand sind sämtliche Plasmaproteine hinlänglich stabil, besonders bei Lagerung in der Kälte und in verschlossenen Gefäßen. C. S.

Kautschuk und Kunststoffe Caoutchouc et autres matières plastiques

678.77... *Hydrierte synthetische Elastomere*. R. V. JONES u. a., Ind. Eng. Chem. 45, 1117–22 (1953). – Durch Hydrieren von synthetischen Elastomeren, wie Polybutadien oder seinen Mischpolymerisaten, mit verschiedenen Vinylverbindungen erhält man thermoplastische Harze, welche dem Polyäthylen gleichen, gewöhnlich aber biegsamer sind, namentlich bei sehr tiefen Temperaturen. Einige der wichtigsten Verwendungen dieser hydrierten Elastomeren («Hydropols») sind die Umwicklung von Drähten und Kabeln sowie die Herstellung von Filmen, Röhren und verschiedenen Preßgegenständen. C. S.

679.50... *Korrosionsbeständige und isolierende Überzüge durch Flammenspritzen von Kunststoffpulver*. II. KALPERS, Konstruktion 5, 24-5 (1953); nach Neue Zürcher Ztg. Nr. 619, 18. 3. 1953. – Ein neues Verfahren zum Herstellen von Kunststoffüberzügen auf Werkstücken aller Art ist das Flammenspritzen von Kunststoffpulvern. Das Flammenspritzgerät spritzt aus einem Kunststoffpulverbehälter mittels einer Spritzpistole unter gleichzeitiger Zuführung von Brenngas und Preßluft. Die zu spritzenden Teile müssen gut gereinigt sein und auf 150 bis 200°C vor-

gewärmt werden. Die Kunststoffschicht kann beliebig dick werden, im allgemeinen beträgt die Dicke 0,8 bis 1,2 mm. Mit dieser Dicke kann man ungefähr 6 m² in der Stunde spritzen, bei 1 kg/m² Pulververbrauch. Die so erhaltenen Überzüge sind korrosionsbeständig, wasserabweisend, wasserundurchlässig, gut haftend und zwischen + 60 und – 50°C beständig. Ein Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß man an Stelle hochwertiger legierter Stähle billige gewöhnliche Stähle für die zu schützenden Konstruktionsteile verwenden kann. C. S.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten Juni und Juli 1953 folgende Exporte zu verzeichnen:

Warengruppe	Juni 1953	Juli 1953
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	31868	29765
b) Chemikalien*	7934	8741
c) Farbwaren	19276	19664
d) Technische Fette, Öle usw.	1333	1587
Total	60411	59757
Zum Vergleich 1952	46695	44759

* ohne Zollpositionen 1084-7

Die Gegenüberstellung der Exporte im ersten Semester 1952 und im gleichen Zeitraum des laufenden Jahres ergibt folgendes Bild:

Warengruppe	I. Semester 1952	I. Semester 1953
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	166604	173224
b) Chemikalien*	50132	49707
c) Farbwaren	94169	109603
d) Technische Fette, Öle usw.	9507	9390
Total	320412	341924

* ohne Zollpositionen 1084-7

Im ersten Semester 1953 überstiegen die Ausfuhren chemischer Erzeugnisse die Exporte der gleichen Periode des Vorjahres um etwa 20 Millionen Franken. Gegenüber dem zweiten Semester 1952 mit einem Ausfuhrwert von 276 Millionen Franken ist sogar eine Steigerung um 65 Millionen Franken festzustellen. Diese Zahlen zeigen, daß in den ersten sechs Monaten des laufenden Jahres die rückläufige Bewegung der Ausfuhren chemischer Produkte, welche letztes Jahr in Kauf genommen werden mußte, zum Stillstand kam und einer erfreulichen Erholung Platz gemacht hat. Diese Erholung umfaßt allerdings nicht alle Zweige unserer Industrie in gleicher Weise.

Ende letzten Jahres war mit Großbritannien eine neue Vereinbarung über den gegenseitigen Warenverkehr getroffen worden. Wegen der ungewissen Entwicklung der britischen Zahlungsbilanzverhältnisse mußte die Gültigkeitsdauer des Abkommens damals auf sechs Monate beschränkt werden. Im vergangenen Juni konnten die vertraglichen Abmachungen nunmehr erneuert und bis 31. Dezember 1953 verlängert werden. Die Vertragskontingente für das zweite Halbjahr 1953 entsprechen denjenigen für die erste Jahreshälfte. Auf dem Gebiet

der früher liberalisierten Positionen, das bekanntlich der bilateralen Regelung entzogen ist, traten keine weiteren Verbesserungen ein, nachdem Großbritannien im März gewisse Lockerungen – Wiedererweiterung der Freiliste, Erhöhung der Globalquoten für exliberalisierte Waren – verfügt hatte.

Indien hat am 25. Juni 1953 die Einfuhrvorschriften für entliberalisierte Waren für das zweite Semester 1953 publiziert. Aus dieser Veröffentlichung ist ersichtlich, daß für gewisse chemische Erzeugnisse, insbesondere Farbstoffe, höhere Devisenzuteilungen als im ersten Halbjahr vorgesehen sind. Bei anderen Produkten, beispielsweise den Pharmazeutika, kann mit indischen Einfuhrbewilligungen im bisherigen Umfang gerechnet werden. Es verdient hier vermerkt zu werden, daß trotz Fehlens eines Abkommens zwischen unserem Land und Indien für schweizerische chemische Erzeugnisse in gleichem Umfang Einfuhrbewilligungen erteilt werden wie für solche Produkte aus andern Mitgliedstaaten der EPU. Dies entspricht der Zusicherung der indischen Regierung, die im Januar dieses Jahres, als es sich zeigte, daß die Voraussetzungen für den Abschluß eines alle schweizerischen Exportindustrien angemessen berücksichtigenden neuen Handelsabkommens nicht gegeben waren, erklärte, die schweizerische Maschinen- und insbesondere die chemische Industrie würden während der Dauer des vertragslosen Zustandes nicht diskriminiert.

Durch Notenwechsel ist das mit Dänemark im Jahre 1951 abgeschlossene Handelsabkommen bis zum 30. September 1953 verlängert worden, wobei die Warenliste keine Veränderung erfuhr. Für unsere Industrie ist dieses Abkommen allerdings zurzeit nicht von großer Bedeutung, da der Import der meisten chemischen Erzeugnisse von Dänemark liberalisiert worden ist. Dasselbe gilt in bezug auf Norwegen, mit welchem Land das Protokoll über den Warenaustausch vom 13. Januar 1951 ebenfalls erneuert und bis zum 30. Juni 1954 gültig erklärt worden ist.

In den beiden genannten skandinavischen Ländern vergrößert sich aber die Passivität der Handelsbilanz ständig, so daß bereits gewisse Importrestriktionen beschlossen oder doch in Aussicht genommen sind. Es ist zu befürchten, daß von diesen Maßnahmen auch verschiedene Zweige unserer Industrie betroffen werden.

Auf die gegenwärtigen Schwierigkeiten im Verkehr mit Finnland ist schon im letzten Bericht hingewiesen worden. Inzwischen ist nun in Verhandlungen zwischen einer schweizerischen und einer finnischen Delegation, die kürzlich in Helsinki stattgefunden haben, das Protokoll über den Warenverkehr ohne Erhöhung der Kontingente bis zum 28. Februar 1954 verlängert worden. Ferner haben sich die Delegationen darüber geeinigt, daß versucht werden soll, durch Gegenseitigkeitsgeschäfte den Warenaustausch zwischen den beiden Ländern zu fördern. Gerade die chemische Industrie muß es begrüßen, daß dieser Weg, der der ablehnenden Haltung der Behörden wegen bis jetzt kaum gangbar war, nun in vermehrtem Maße beschritten werden kann.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrochemie

1. Aluminiumgewinnung

Hans Grothe, Clausthal-Zellerfeld (Deutschland):

286928 (P 48). Für die Aluminiumelektrolyse bestimmtes Salzgemisch. Aluminiumchlorid enthaltende Gase werden mit einem nicht gasförmigen, Aluminiumchlorid aufnehmenden Stoff oder Stoffgemisch in Berührung gebracht, alsdann wird die das flüchtige Aluminiumchlorid enthaltende Mischung mit einem weiteren Stoff oder Stoffgemisch derart versetzt, daß sich zwei Phasen verschiedenen Aluminiumchloridgehaltes bilden, worauf die an Aluminiumchlorid reichere Phase für die Elektrolyse abgetrennt wird.

Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges & Camargue, Paris:

287294 (P 49). Bad für die elektrolytische Raffination von Aluminium nach dem Dreischichtenverfahren, durch Vermischen von Aluminiumfluorid mit Erdalkali-Fluoriden und mindestens einem Erdalkalichlorid.

2. Galvanische Metallüberzüge

John Ireland, Greenford (Großbritannien):

286510 (P 49). Nickel-Zinn-Legierung mit 50–90 % Zinn mittels einer wässrigen Lösung von Salzen des Zinns und Nickels, wobei das Verhältnis von Zinn : Nickel zwischen 1 : 7 und 2 : 1 liegt.

Gebr. Schoch GmbH., Stuttgart-Feuerbach (Deutschland):

288437 (P 49). Teilweises Verchromen metallischer Gegenstände, wobei zur Verhinderung schädlicher Wasserstoffentwicklung an den Übergangstellen der zu verchromenden Oberflächenteile in die nicht zu beaufschlagenden Oberflächenteile die letzteren mit einer stromaufnehmenden Metallfolie belegt werden.

W. C. Heracus GmbH., Hanau (Deutschland):

290595 (P 49). Harter Überzug aus einem Edelmetall der ersten Gruppe des periodischen Systems mittels eines wässrigen cyanidischen Bades, das mindestens eine lösliche Verbindung von Germanium, Arsen, Zinn oder Antimon enthält.

3. Elektrolytisches Oxydieren und Polieren

Herbert-Manfred Freud dit Jean Frasch, Nanterre (Frankreich):

287574 (P 49). Emaillieren von Gegenständen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen in einem elektrolytischen Bade, das eine mit einem sauerstoffhaltigen Radikal versehene Zirkoniumverbindung in einer Menge von mindestens 3 % enthält, wobei der pH-Wert des Bades höchstens 2 und die Temperatur mindestens 30°C beträgt.

Vernal S.A., Genf (Schweiz):

287575 (51). Biegsame Oxydschicht auf Aluminium oder Aluminiumlegierungen mittels einer wässrigen Lösung, die Chromsäure und eine geringe Menge einer organischen Dicarbonsäure (Oxalsäure, Weinsäure) enthält.

Société Jacquet-Hispano-Suiza, Montreuil-sous-Bois (Frankreich):

289706 (P 49). Polieren und Entgraten von Stahlgegenständen durch anodische Behandlung in einem Bade, das Schwefelsäure, Phosphorsäure und 0,1 bis 3 % eines dreiwertigen Metalles enthält und auf einer Temperatur zwischen 38 und 121°C gehalten wird.

Metallurgie

1. Gußeisen

Henton Morrogh, Birmingham (Großbritannien):

288491 (50). Calcium enthaltendes Graugußeisen, das den Graphit mindestens zum größten Teil in Knötchenform aufweist, durch Behandeln eines hypereutektischen Graugußeisens bei Temperaturen unterhalb von 1650°C mit einer Calcium liefernden Substanz (Calciumcarbid) unter solchen Bedingungen, daß die Bildung von Calciumoxyd praktisch verhindert wird.

2. Leichtmetalle

Hirsch Loewenstein et Jacques Fondal, New York (USA):

286572 (P 48). Extraktion von Aluminium aus dieses in metallischem Zustand enthaltenden Produkten durch Behandeln mit einem destillierbaren Metall der zweiten Gruppe des periodischen Systems der Elemente unter Bildung einer flüssigen Zwischenlegierung, die vom festen Rückstand abgetrennt wird, worauf der Rückstand mit reinem Extraktionsmetall gewaschen und dieses zur Extraktion des Ausgangsproduktes verwendet wird.

Magnesium Elektron Limited, Clifton Junction bei Manchester (Großbritannien):

287629 (P 49). Zur Herstellung oder Umschmelzung von mindestens ein seltenes Erdmetall enthaltenden Magnesiumlegierungen bestimmtes Gemisch, das 25–75 % mindestens eines Fluorids der seltenen Erdmetalle, 10–30 % Kaliumfluorid und 15–50 % mindestens eines Alkalichlorids enthält.

Vereinigte Aluminium-Werke AG., Bonn (Deutschland):

289435 (P 48). Gewinnung von Aluminium aus Aluminium enthaltenden Stoffen durch Behandeln mit Aluminiumhalogeniddampf und Ausscheidung des aufgenommenen Aluminiums aus dem Dampf durch Abkühlung unter Kreislaufführung des Reaktionsgases, wobei die Aufnahme des Aluminiums an einer tieferen, auf höherer Temperatur gehaltenen Stelle und die Abscheidung an einer höher liegenden, auf tieferer Temperatur gehaltenen Stelle vor sich geht.

3. Überzüge und Reinigungsmittel

Metal-Gas Company Limited, Glasgow (Großbritannien):

286124 (49). Überziehen von Metallgegenständen mit einem Nichteisenmetall durch Erhitzen der zu überziehenden Gegenstände in einem gasdichten Raum zusammen mit das Nichteisenmetall enthaltendem Material und mit porösem, feuerfestem Material auf eine Temperatur zwischen 200°C und dem Schmelzpunkt des Grundmetalles der Gegenstände, wobei ein Halogenwasserstoffstrom durch den Raum geleitet wird.

Mario Quadrio, Como (Italien):

286511 (P 49). Überziehen von Gegenständen aus Kupfer und Kupferlegierungen (Bronze, Messing) mit einer grünen Patina durch Behandeln in einer Kaliumauflösung, einer Schwefelsäurelösung und einer Ammoniumsazidlösung, worauf ein abwechselndes Betupfen mit einem mit einer Ammoniumsazidlösung getränkten Tampon und Trocknen an der Luft erfolgt.

Emil Munsch, Neuwelt (Schweiz):

287226 (50). Säurebad zum Entrosten und Entzundern von Eisen, enthaltend einen basischen Farbstoff als Schutzmittel gegen den Säureangriff des Eisens.

Max Strözel, Hildesheim (Deutschland):

289380 (P 49). Schutzüberzug gegen mechanische und chemische Einflüsse auf Gegenständen, die mindestens an der Oberfläche aus Chrom bestehen, durch Erhitzen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zwecks Bildung einer Schutzschicht aus Chrom-III-oxyd (Cr_2O_3).

Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques dit «O.N.E.R.A.», Paris:

290065 (P 49). Bildung von legierten Schichten auf Metallteilen durch Diffusion, insbesondere Chromieren von Eisenteilen, unter Verwendung von Fluoriden des aufzubringenden Metalles.

L. Revêtement Electrotechnique, Paris:

290307 (P 49). Versilbern von Gegenständen aus nichtleitendem Material durch aufeinanderfolgendes Aufspritzen von einer Zinnchlorür und Salzsäure enthaltenden Lösung, Spülwasser und einer ammoniakalischen, Silbernitrat und ein Reduktionsmittel enthaltenden Lösung.

William Heinecke, New York (USA):

290597 (50). Dunkelmachen von Metallflächen durch Behandeln mit einer durch Wärme zersetzlichen Schwefelverbindung, die eine Amino- oder substituierte Aminogruppe enthält (z. B. Thioharnstoff).

W. Tschudi

Redaktion der Chimia

Prof. Dr. H. MOHLER, welcher sich nach kurzem Aufenthalt in der Heimat im September 1953 erneut im Auftrage der Unesco nach Bagdad begeben hat, ist nach fast siebenjähriger Tätigkeit aus der Redaktion der CHIMIA ausgeschieden. Wir gratulieren Prof. Dr. H. MOHLER zu seiner ehrenvollen, erneuten Berufung im Dienste der Unesco und wünschen ihm für seine Auslandmission auch weiterhin vollen Erfolg.

Der Vorstand benützt die Gelegenheit, dem um die Gründung und den Aufbau der CHIMIA hochverdienten Mitglieder und Kollegen wärmstens für die geleisteten Dienste zu danken, welche anlässlich seines fünfzigsten Geburtstages hier gewürdigt wurden¹. Prof. Dr. H. MOHLER hat es verstanden, der CHIMIA innert kurzer Zeit in der chemischen Fachliteratur eine Anerkennung und Wertschätzung zu verschaffen, welche weit über die Grenzen unseres Landes hinausgehen.

Bei diesem Anlasse sei auch Dr. CH. SCHWEIZER, welcher Prof. MOHLER während der ersten beiden Jahre seiner Abwesenheit im Auslande, ohne selbst hervortreten zu wollen, in der Führung der Redaktion zur Seite gestanden ist, unser aufrichtiger Dank ausgesprochen.

Der Vorstand hat mit der interimistischen Führung der Redaktionsgeschäfte P.-D. Dr. HANS AMMANN, Fribourg, beauftragt, welcher sich dem Verband hierfür freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat.

SCHWEIZERISCHER CHEMIKERVERBAND

Der Vorstand

¹ CHIMIA 4, 34 (1950)

Chemie vollsynthetischer Fasern¹

Von Dr. ing. chem. HEINRICH ZOLLINGER

Privatdozent an der Universität Basel

1938 kam in den Vereinigten Staaten eine kleinere Probepartie von Strümpfen in den Handel, die aus einer neuen Faser hergestellt waren. Diese Faser wies eine Reihe von ungewöhnlich guten Eigenschaften auf, die nicht nur das Interesse der breiten Öffentlichkeit, sondern noch mehr der Textilindustriellen und Chemiker auf sich zogen.

Nylon wurde das neue Produkt vom Hersteller, dem bekannten Chemiekonzern Du Pont, genannt. Der Erfinder dieser Faser war WILLIAM HUME CAROTHERS, der sich bereits durch Arbeiten über makromolekulare Stoffe und vielgliedrige Ringverbindungen² einen Namen gemacht hatte.

Mit dem Nylon hatten sich die vollsynthetischen Fasern endgültig ihren Platz neben den natürlichen und den regenerierten Fasern erobert. Während ja die früher schon bekannten Kunstseiden aus einem natürlichen Rohmaterial, der Cellulose, gewonnen werden, erfolgen bei diesen neuen Produkten nicht nur die Prozesse der eigentlichen Faserbildung, sondern auch die Herstellung der Ausgangsprodukte in einer chemischen Fabrik. Daher werden sie vollsynthetische Fasern genannt³.

Nun war aber Nylon wohl das erste Produkt dieser Klasse, das wirklich einen Fortschritt gegenüber natürlichen oder regenerierten Fasern bedeutete – die erste vollsynthetische Faser überhaupt war jedoch viel älter. Schon 1913 hatte FRITZ KLATTE, der bekannte Kunststoffchemiker der Firma Griesheim-Elektron in Frankfurt in einem Patent die Herstellung von Fäden aus Polyvinylestern angeregt⁴. Anfangs der dreißiger Jahre war die Produktion der sogenannten PeCe-Faser in Deutschland in industriellem Maßstabe aufgenommen worden. Das sind die eigentlichen Ursprünge der vollsynthetischen Fasern. Sie eigneten sich jedoch nur für technische Zwecke; als Bekleidungstextilien kamen sie wegen ihrer Wärmempfindlichkeit nicht in Frage.

Nylon hingegen wies Qualitäten auf, die für bestimmte Zwecke sehr erwünscht waren und über die die früheren Fasern nicht im gleichen Maße verfügten. So prädestinierte die hervorragende Scheuerfestigkeit Nylon für die Strumpfindustrie.

Die folgenden Ausführungen behandeln vor allem die chemischen und physikalischen Grundlagen der Stoffe, aus denen

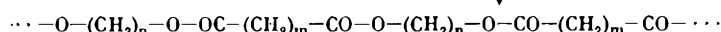
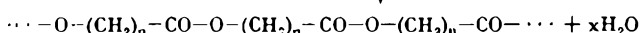
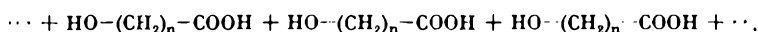
diese und noch neuere vollsynthetische Fasern hergestellt werden. Es soll dabei ein Bild der Charakteristika gegeben werden, die notwendig sind zur Fadenbildung der verwendeten chemischen Verbindungen.

Interessant ist eine Betrachtung der Vorarbeiten von CAROTHERS, die ihn zur Entwicklung von Nylon geführt haben. Aus Arbeiten über natürliche hochpolymere Verbindungen, die vor allem aus der Schule von STAUDINGER stammten, hatte man in den zwanziger Jahren die Eigenschaften von Makromolekülen kennengelernt. So zeigte STAUDINGER⁵, daß bei der Polymerisation von Formaldehyd lange, fadenförmige Moleküle entstehen, die in geeigneter Form faserbildend sind.

CAROTHERS erhielt den Auftrag, sich in diesem Gebiet einzuarbeiten und Synthesen von Riesenmolekülen bekannter Struktur nach rationalen, also nicht empirischen Methoden zu suchen. Irgendein konkretes Ziel, die Herstellung einer bestimmten Verbindung oder eines Produktes, das sich für irgendeinen umschriebenen Zweck verwenden ließe, war CAROTHERS nicht vorgeschrieben. Im Vertrauen darauf, daß er mit rein wissenschaftlichen Methoden zu einem auch für industriell-wirtschaftliche Zwecke interessanten Resultate kommen könne, ließ man ihn gewähren.

CAROTHERS begann seine Arbeiten 1927. Es dauerte acht Jahre, bis er die Grundsubstanz für Nylon gefunden hatte. Weitere drei Jahre benötigte die Ausarbeitung des technischen Verfahrens. Nylon war also keinesfalls eine Zufallsentdeckung, sondern die Krönung einer jahrelangen, logisch aufgebauten Forschung. Nylon ist eines der schönsten Beispiele dafür, daß es sich lohnt, Zeit, Geld, Geduld und wissenschaftliche Arbeit für die Grundlagenforschung zu opfern.

CAROTHERS hoffte sein Ziel, Riesenmoleküle bekannter Struktur zu erhalten, mit der Polykondensation von sogenannten ω -Oxycarbonsäuren und eines Gemisches von Dioxyverbindungen und Dicarbonsäuren zu erreichen. Dabei bilden sich die entsprechenden Ester.



¹ Gekürzte Fassung der Habilitationsvorlesung an der Universität Basel.

² Mitteilungsreihe «Studies of Polymerisation and Ring Formation» in J. Amer. Chem. Soc. 1929–1936.

³ Zur Bezeichnung «vollsynthetisch» vgl. auch P. A. KOCH, Textils Rundschau 7, 559 (1952), Fußnote S. 562.

⁴ DRP 281 687 (1913).

⁵ H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932).

Durch Kondensation von 5, 20, 100 und mehr dieser Bausteine verlängert sich die Kette, bis schließlich ein langes Fadenmolekül entstanden ist (I–II).

Diese Polyester von CAROTHERS wiesen eine Eigenschaft auf, die man damals nur bei vereinzelt Makromolekülen kannte: Es waren mikrokristalline Pulver, die einen auffallend tiefen und verhältnismäßig scharfen Erweichungspunkt von 60–100°C hatten, so daß man von einem eigentlichen Schmelzen sprechen kann. Im Gegensatz dazu zersetzen sich die meisten natürlichen und künstlichen Fadenmoleküle beim Erhitzen, bevor sie klar geschmolzen sind.

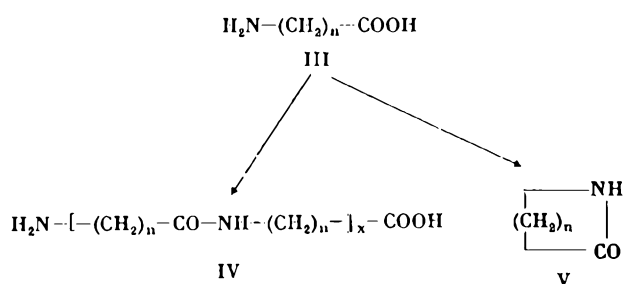
Da man, wie bereits erwähnt, wußte, daß die faserbildenden Verbindungen ausnahmslos hochmolekulare Fadenmoleküle darstellen, boten diese Polyester eine neuartige Möglichkeit zur Herstellung von Fasern: Man konnte die Schmelze dieser Substanzen durch feine Düsen pressen, wobei sich beim Erkalten die feste Verbindung in Faserform bildete. Dies war entschieden ein Vorteil gegenüber den Herstellungsverfahren für die bisherigen Kunstseiden auf Cellulosebasis, bei denen die Grundsubstanz – die Cellulose – zuerst in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst und nach dem Spinnvorgang das Lösungsmittel wieder ausgewaschen oder verdampft werden muß.

Die aus dem Schmelzfluß gewonnenen Polyesterfäden erwiesen sich jedoch als brüchig – sie hatten geringe mechanische Eigenschaften. Die Beobachtung von CAROTHERS⁶, daß überraschenderweise durch starkes Dehnen bei der Faserbildung eine außerordentlich große Festigkeitserhöhung eintritt, erwies sich von grundlegender Bedeutung. Darauf wird später noch eingegangen.

So günstig der tiefe Schmelzpunkt der Polyester für das Schmelzspinnverfahren ist, so unerwünscht ist diese Eigenschaft für den praktischen Gebrauch: Solche Textilien würden in heißem Wasser zerfließen. Die weiteren Arbeiten von CAROTHERS brachten hier eine Lösung: Es zeigte sich, daß die Kondensation von ω -Aminocarbonsäuren (III) Polyamid-Fadenmoleküle lieferte, die in günstigen Fällen Schmelzpunkte im Temperaturbereich von 200–300°C hatten.

Eine intensive Bearbeitung des Gebietes der Polyamide setzte nun ein: Wir greifen ein Problem heraus, das auch auf andern Gebieten der organischen Chemie eine große Bedeutung hat: Wenn eine Aminogruppe mit einem Carbonsäurerest reagiert, so sind prinzipiell zwei Möglichkeiten der Amidbildung vorhanden: Entweder erfolgt eine lineare Kondensation, indem die Aminogruppe eines Moleküls sich an die Carbonsäurefunktion eines andern Moleküls anlagert – dies führt zur Bildung der hochmolekularen Polyamide (IV). Oder es reagieren Amino- und Carbonsäurerest des gleichen Moleküls miteinander – eine ringförmige monomere Ver-

bindung entsteht, das Lactam (V), das keine Fasern bilden kann, da es kein Fadenmolekül ist.



Welche Faktoren begünstigen nun die erwünschte lineare Kondensation? CAROTHERS hat an den analogen Oxyverbindungen (I–II) systematische Versuche ausgeführt, die sich auch auf diese Amide übertragen lassen. Es zeigte sich, daß für das Verhältnis Polyamidkondensat- zu Ringbildung vor allem die Länge zwischen den beiden Substituenten, die kondensationsfähig sind, eine Rolle spielt (Tab. 1)⁷.

Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß bei 3–5 Methylengruppen die ringförmigen Lactone besonders leicht entstehen und daß bei längeren Ketten die lineare Kondensation überwiegt. Die Kondensation der Lactone läßt erkennen, daß die leicht gebildeten Lactone Verbindungen mit 5, 6 und 7 Ringatomen sind. Das erinnert stark an die Verhältnisse bei den Kohlenstoffringverbindungen: Ringe, die 5, 6 und 7 Kohlenstoffatome enthalten, kommen sehr häufig in der Natur vor und können synthetisch glatt hergestellt werden. Kleinere Ringe bilden sich schwer, weil in ihnen der Valenzwinkel des Kohlenstoffatoms deformiert ist.

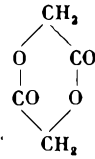
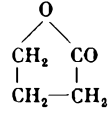
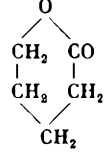
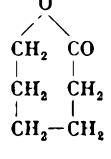
Verbindungen mit 8 und mehr Ringgliedern entstehen ebenfalls nicht leicht: Zur Reaktion müssen sich ja die Endgruppen nähern. Aus Wahrscheinlichkeitsgründen kann man zeigen, daß diese Näherung bei einer Ringgliederzahl von 9–11 am schwierigsten ist. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen wird die Möglichkeit eines Ringschlusses bei noch längeren Kettengliederzahlen wieder etwas größer. Man sieht daraus, daß diese technologischen Untersuchungen CAROTHERS eine bemerkenswerte Parallele zur Theorie der Kohlenstoffringe sind.

Die linearen Kondensationsprodukte, die für die Herstellung von Fadenmolekülen allein interessant sind, entstehen also um so besser, je höher die Kettengliederzahl ist. Leider sinkt jedoch bei den Polyamiden der Schmelzpunkt mit zunehmender Zahl von Methylengruppen. Nur die Polyamide mit kurzen Methylengruppen schmelzen im optimalen Bereich von 200–300°C. Da aber bei diesen Aminosäuren die Lactambildung vorherrscht, wie wir soeben gesehen haben, schien CAROTHERS die technische Gewinnung solcher linearer Kondensationsprodukte nicht durchführbar.

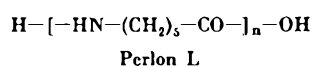
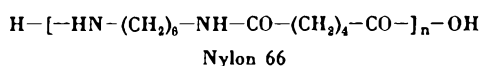
⁶ W. H. CAROTHERS und J. W. HILL, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1579 (1932).

⁷ Zusammenfassungen: F. J. FLORY, Chem. Rev. 39, 137 (1946); W. H. CAROTHERS, Chem. Rev. 8, 353 (1931); R. J. W. REYNOLDS in J. M. PRESTON, Fibre Science (Manchester 1949).

Tab. 1. Wasserabspaltungsprodukte von ω -Oxycarbonsäuren

		HO-(CH ₂) _n -COOH	
n		Hauptprodukt	Nebenprodukt
1	HO-CH ₂ -COOH		—
2	HO-CH ₂ -CH ₂ -COOH	CH ₂ =CH-COOH	—
3	HO-(CH ₂) ₃ -COOH		—
4	HO-(CH ₂) ₄ -COOH		HO-(CH ₂) ₄ -CO-O-...-(CH ₂) ₄ COOH
5	HO-(CH ₂) ₅ -COOH		HO-(CH ₂) ₅ -CO-O-...-(CH ₂) ₅ COOH
6	HO-(CH ₂) ₆ -COOH	HO-(CH ₂) ₆ -CO-O-...-(CH ₂) ₆ COOH	—
> 6	HO-(CH ₂) _n -COOH	HO-(CH ₂) _n -CO-O-...-(CH ₂) _n COOH	—
		(Lactone unter besonderen Reaktionsbedingungen)	

Er fand einen Ausweg: Er kondensierte nicht solche Verbindungen, die am gleichen Molekül sowohl Carbonsäure- wie Aminogruppe tragen, sondern verwendete ein Gemisch von zwei Substanzen, von denen die eine zwei Amino-, die andere zwei Carboxygruppen enthält. Als Verbindungen, die sich dafür am besten eigneten, erwiesen sich Hexamethyldiamin einerseits, Adipinsäure andererseits. Das Diamin wie auch die Dicarbonsäure enthalten je 6 Kohlenstoffatome – aus diesem Grund erhielt das Polyamid die Bezeichnung Nylon 66. Die Verbindung, die ihren Siegeszug als Rohmaterial der heute wichtigsten vollsynthetischen Faser bildet, war gefunden!⁸



CAROTHERS hatte es jedoch etwas zu früh aufgegeben, die ringförmige Kondensation, die Lactambildung bei

den Aminocarbonsäuren zugunsten der Linearkondensation zurückzudrängen. Wenige Jahre später gelang dies SCHLACK⁹ in Deutschland, der aus Aminocaprinsäure – n = 5 – nach einem vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus meisterhaft verfeinerten Verfahren ein Produkt herstellen konnte, das über 89 % des linearen Polyamides und nur knapp 11 % des Lactames enthält. Diese Lücke in den Arbeiten von CAROTHERS ermöglichte es der I.G. Farbenindustrie, im Perlon L eine dem Nylon verwandte vollsynthetische Faser zu entwickeln, ohne durch die Patente von Du Pont eingeschränkt zu sein. Auf einen weiteren, verwandten Fasertyp, die von O. BAYER entwickelten Polyurethane¹⁰, kann in dieser Übersicht nur kurz hingewiesen werden.

Daß Perlon und Nylon ähnliche (nicht gleiche!) Eigenschaften haben müssen, geht aus dem Vergleich der Formeln hervor, die sich nur durch die Anordnung der NH- und CO-Gruppe unterscheiden.

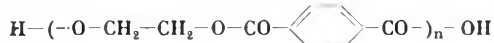
⁹ DRP. 748 253, A. MATTHES, Makromol. Chem. 5, 197 (1950); zur Ansicht CAROTHERS über die Polykondensationsfähigkeit von Aminocaprinsäure vgl. J. Amer. Chem. Soc. 52, 5289 (1930).

¹⁰ DRP. 728 981; O. BAYER, Angew. Chem. 59, 257 (1947).

⁸ US P. 2071 250, 2071 251, 2071 253, 2130 523 und 2130 948.

Noch ein weiteres der Arbeitsgebiete von CAROTHERS wurde von anderer Seite später weiterentwickelt: Es wurde erwähnt, daß CAROTHERS zuerst Polyester herstellte, daß diese Kondensationsprodukte jedoch zu tiefe Schmelzpunkte hatten, um praktisch verwendet werden zu können.

Die Engländer WHINFIELD und DICKSON nahmen die Polyesterarbeiten wieder auf. Sie sagten sich, daß durch eine Versteifung der einzelnen Grundmoleküle, aus denen die Polyester aufgebaut sind, Produkte mit höhern Schmelztemperaturen erzielt werden könnten. Sie ersetzten die flexible Methylenkette der Adipinsäure durch den starren Benzolring der Terephthalsäure. Als Dioxyverbindung wählten sie Äthylenglykol, d. h. die kürzestmögliche Kette. Dadurch bleibt auch in der zweiten Komponente die Knäuelung auf ein Minimum beschränkt. Der erhaltene Polyglykolterephthalsäureester



hat nun tatsächlich die gewünschten faserbildenden Eigenschaften¹¹. Unter dem Namen Terylen wird die Faser in England, als Dacron in Amerika seit kurzem

Tab. 2. Polymerisations-Textilfasern
(ohne Mischpolymerisate)

Monomere Verbindung	Polymerisationsprodukt	Handelsnamen der Textilfasern (Auswahl)
Äthylen	$[\cdots \text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2 \cdots]_n$	Polythen
Vinylchlorid	$[\cdots \text{CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--CH} \cdots]_n$ Cl Cl	Rhovyl, Thermovyl, PeCe (nachchloriert) usw.
Vinylidenchlorid . .	$[\cdots \text{CH}_2\text{--C--CH}_2\text{--C} \cdots]_n$ Cl Cl	Velcon
Acrylnitril	$[\cdots \text{CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--CH} \cdots]_n$ CN CN	Orlon, PAN-Faser usw.

produziert. Ihre hervorstechendste Eigenschaft ist die große Elastizität.

Auf dem Gebiete der Polymerisationsverbindungen ist die Entwicklung trotz den Mängeln der ersten vollsynthetischen Faser, der PeCe-Faser, nicht stehen geblieben.

Zur Herstellung derartiger Verbindungen geht man von den Vinylderivaten aus, also Derivaten des Äthylens (Tab. 2). Alle die Polymerisationsprodukte von solchen Vinylderivaten enthalten eine fortlaufende Kette von Kohlenstoffatomen. Dadurch unterscheiden sie sich von den Polykondensaten, bei denen die Methylenkette immer wieder durch Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen ist.

¹¹ J. R. WHINFIELD und J. T. DICKSON, Brit. P. 578 079 (1941); J. R. WHINFIELD, Nature 158, 930 (1946).

Die Polyvinylverbindungen schmelzen im Gegensatz zu den Polyestern und Polyamiden nicht, sie erweichen nur. Für die Faserherstellung kann man deshalb nicht aus dem Schmelzfluß spinnen. Das Polymerisat muß aus einem Lösungsmittel verarbeitet werden. Die einzige Ausnahme davon macht der Grundkörper dieser Reihe, das Polyäthylen, das, je nach der durchschnittlichen Länge der Fadenmoleküle, bei Temperaturen bis zu 115 °C in eine viskose Schmelze übergeht¹². Wie bereits erwähnt, sind solche Temperaturen jedoch für textile Zwecke zu wenig hoch. Außerdem kann vorausgesagt werden, daß sich außer der Spinnfärbung nur schwer geeignete Farbstoffe, mit denen Polyäthylen nach den klassischen Methoden gefärbt werden könnte, finden lassen würden. Für technische Anwendungsgebiete ohne Wärmeeinwirkung können Polyäthylenfasern willkommen sein, da sie gegenüber Chemikalien sehr widerstandsfähig sind.

Die erste vollsynthetische Faser überhaupt, die technisch hergestellt worden ist, die bereits erwähnte PeCe-Faser, basiert auf nachchloriertem Polyvinylchlorid. Sie ist gegen Säuren sehr resistent, hat aber den Nachteil, bereits in heißem Wasser zu erweichen und etwas Chlorwasserstoff – Salzsäure – abzuspalten.

Das erste Produkt der Polyvinylreihe, das nicht nur temperaturbeständig ist, sondern sich außerdem durch eine außerordentliche Wetterbeständigkeit auszeichnet, ist Polyacrylnitril. Fasern aus diesem Material haben in der allerjüngsten Zeit große Bedeutung erlangt. Es darf wohl vorausgesagt werden, daß die Polyacrylnitrilfasern, insbesondere das amerikanische

Orlon¹³ und vielleicht die deutsche PAN-Faser, die größten Zukunftsaussichten haben und die nylonartigen Produkte mengenmäßig einholen, wenn nicht überflügeln werden. Das hängt vor allem damit zusammen, daß der Ausgangsstoff, das Acrylnitril, leichter, d. h. billiger zugänglich ist als Adipinsäure und Hexamethyldiamin. Die Entwicklung der Polyacrylnitrilfasern war erst möglich, als im Dimethylformamid¹⁴ ein geeignetes Lösungsmittel für diesen Stoff gefunden worden war.

Auf die technologischen Fragen der Herstellung der chemischen Ausgangsstoffe all dieser Fasern und ihre

¹² Brit. P. 471 590 (1936), Imp. Chem. Ind.; vgl. auch H. HOPFF, S. GOEDEL und R. KERN, Makromol. Chem. 4, 240 (1950).

¹³ Zur Chemie von Orlon vgl. R. C. HOUTZ, Textile Res. J. 20, 786 (1950).

¹⁴ H. REIN, DP.-Anmeldung I 72024; 13.4.1942; R. C. HOUTZ, US P. 2404714 (17.6.1942).

textilen Eigenschaften soll hier nicht näher eingegangen werden. Ein bestimmtes Grundlagenproblem dieses Gebietes scheint uns aber nicht nur für den Textilchemiker, sondern auch für den Mineralogen, den physikalischen Chemiker und andere Naturwissenschaftler von allgemeinem Interesse zu sein: Wieso sind gerade diese chemischen Körper faserbildend? Wieso verschwindet diese Eigenschaft, wenn wir nur geringe Änderungen an diesen Makromolekülen vornehmen?

Um diese Fragen beantworten zu können, ist es nötig, zuerst die Formen der Moleküle näher zu betrachten und dann besonders ihre Anordnung im festen Zustande zu studieren. Es wurde bereits erwähnt, daß STAUDINGER erstmals darauf aufmerksam machte, daß Makromoleküle nur dann faserbildenden Charakter haben, wenn sie fadenförmig sind. Das klassische Beispiel dafür ist ja die Cellulose, die Grundsubstanz der Baumwolle, des Flachs, Hanfs und der regenerierten Textilfasern: Die Cellulose besteht aus langen Reihen von mehreren tausend Glucosebausteinen, also Traubenzuckermolekülen.

Ein naher Verwandter der Cellulose ist das Amylopektin, der Hauptbestandteil der Stärke. Auch diese Verbindung baut sich aus Traubenzucker auf. Hier sind die Bausteine jedoch nicht nur eindimensional aneinandergereiht, sondern die Ketten sind vernetzt und verzweigt. Das ist der Grund dafür, daß man aus Stärke keine Fasern herstellen kann. Ebenso wenig eignen sich dafür Eiweißkörper vom Typ der Globuline oder der Gelatine. Diese sind zwar auch Makromoleküle. Sie sind aber dreidimensionale Gebilde und haben kugelige Gestalt. Daß Fadenmoleküle faserbildend sind, läßt sich ja modellmäßig gut verstehen. So wie auf dem Spinnrad oder in der Spinnmaschine aus vielen kurzen Baumwoll- oder Wollfäserchen ein Faden entsteht, bildet sich durch das An- und Nebeneinanderfügen von Fadenmolekülen die einzelne Faser. Der Unterschied liegt in der Größenordnung: die Baumwoll- oder Wollfäserchen beim Spinnen sind einige Zentimeter lang und etwa ein Hundertstelzentimeter dick. Die Fadenmoleküle, aus denen die einzelne Faser besteht, sind jedoch einige 1000- bis 100000 mal kleiner.

Diese modellmäßige Vorstellung kann noch weitergeführt werden: Man erhält dann mechanisch besonders widerstandsfähige Garne oder Gewebe, wenn man langstapelige Fasern verwendet, d. h. solche, bei denen das einzelne Fäserchen nicht nur 1-2, sondern vielleicht 4 oder 5 cm lang ist. Eine analoge Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften beobachtet man auch, wenn man bei der Herstellung regenerierter oder vollsynthetischer Fasern die Länge der einzelnen Fadenmoleküle variiert. So hat eine Kunstseide aus Cellulose, welche im Mittel aus 1000 Glucosebausteinen pro Molekül aufgebaut ist, viel bessere Eigenschaften als eine sonst gleiche Faser, die aus halb so langen Fadenmolekülen besteht.

Dieser Vergleich kann noch weitergeführt werden: Vor dem eigentlichen Spinnen eines Fadens werden die Einzelfasern beim Kardieren gekämmt, d. h. aus ihrer regel-

losen Lage einigermaßen parallel gerichtet. Dieser Prozeß spielt auch bei der Herstellung der künstlichen Fasern eine Rolle: CAROTHERS hat, wie erwähnt, eine starke Verbesserung seiner Polykondensatfasern beobachtet, wenn er sie im Moment des Entstehens um den 5-10fachen Betrag streckte. Dadurch werden die Fadenmoleküle, die im geschmolzenen Zustand geknäuel waren, weitgehend parallel gerichtet. Dies ist der so außerordentlich wichtige Orientierungseffekt.

Wie kann man feststellen, ob die Moleküle parallel gelagert sind? Dazu benützt man ein dem Mineralogen zur Untersuchung der Atomabstände in Kristallen wohlvertrautes Mittel – die Untersuchung mit Röntgenstrahlen.

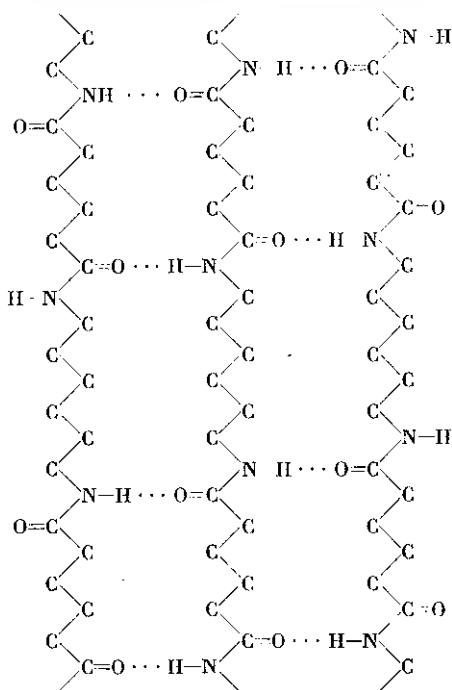
Bekanntlich verhalten sich Röntgenstrahlen an Kristallnetzebenen gleich wie das sichtbare Licht an einem Gitter: Da der Abstand der Atome in Kristallen von gleicher Größenordnung wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist, treten charakteristische Beugungserscheinungen auf. Aus den dabei entstehenden Interferenzen können die Abstände der Atome berechnet werden.

Wird ein einzelner Kristall von Röntgenstrahlen einer einzigen Wellenlänge durchstrahlt und wird er dabei gleichzeitig um eine senkrecht zur Strahlungsrichtung stehende Achse gedreht, so ergeben die Interferenzen der verschiedenen Netzebenen des Kristalles ein Bild von punktförmigen Interferenzen. Man nennt dies nach dem Entdecker ein BRAGG-Diagramm. Wird an Stelle eines Kristalles in bestimmter Stellung eine Vielzahl von Kristallen, ein Pulver, benützt, so erhält man ein sogenanntes DEBYE-SCHERRER-Diagramm. Dieses besteht nicht aus Punkten, sondern aus konzentrischen Interferenzringen, da ja die einzelnen Kristalle in diesem Pulver alle möglichen Lagen zur Strahlungsrichtung einnehmen.

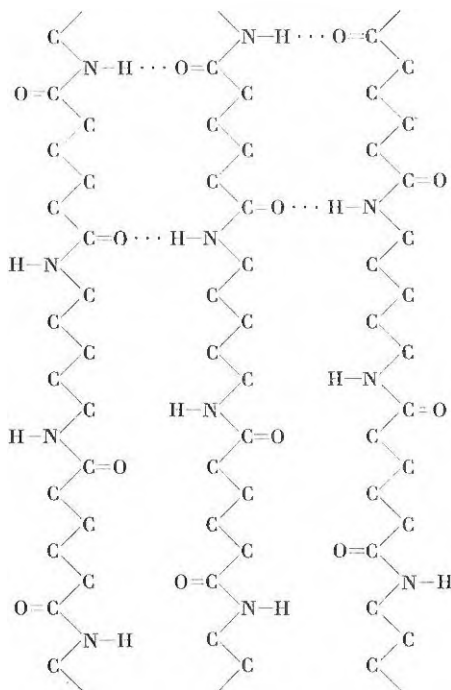
Ein vollkommen amorpher Körper, d. h. ein solcher, in dem keine gesetzmäßigen Abstände zwischen den Atomen oder Molekülen vorhanden sind, zeigt weder Interferenzpunkte noch -ringe, sondern bloß eine diffuse Streuung.

Untersucht man natürliche oder künstliche Textilfasern mit Röntgenstrahlen, so sieht man, daß in ihnen keinesfalls eine ungeordnete, amorphe Anordnung der Fadenmoleküle vorhanden ist. Man erkennt deutliche Interferenzringe – ja noch mehr: je stärker eine künstliche Faser bei ihrer Bildung an der Spinn Düse gestreckt wird, desto mehr gehen diese Ringe in Sicheln, ja gelegentlich sogar in Interferenzpunkte über.

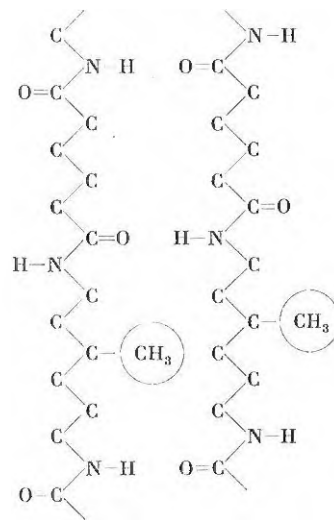
Daraus geht hervor, daß in der Faser zumindest ein Teil der Fadenmoleküle geordnet nebeneinanderliegt. Diesen Anteil nennt man deshalb die kristallinen Regionen. Die einzelnen Bezirke haben aber unter sich alle beliebigen Stellungen. Aus diesem Grunde beobachtet man Ringe und keine Punkte. Beim Strecken der Faser erfolgt ein Ausrichten, ein Orientieren der kristallinen Regionen in der Faserachse. Dabei erfolgt ein allmählicher Übergang eines DEBYE-SCHERRER- in ein BRAGG-Diagramm.



VII
(«Nylon 66»)



VIII
(«Nylon 56»)



IX

Ohne näher darauf einzugehen, sei noch erwähnt, daß nicht alle Fadenmoleküle geordneten Bezirken angehören. Man hat sogar Anhaltspunkte dafür, daß ein Teil eines einzelnen Moleküls in einer kristallinen, ein anderer Teil jedoch in einer amorphen Region sein kann. Die Frage, wie das Verhältnis der geordneten zu den ungeordneten Bezirken einer bestimmten Faser sei, ist besonders deshalb schwer zu beantworten, weil es keine scharfe Grenze zwischen den beiden Arten gibt. Es bestehen Übergänge, amorphe Gebiete mit einer gewissen Nahordnung usw.

Welches ist der Grund dafür, daß dieser Orientierung eine so große Bedeutung zukommt? Dies hängt mit den *intermolekularen Kräften* zusammen!

Der Chemiker interessiert sich vor allem für die Kräfte, die die Atome innerhalb desselben Moleküls zusammenhalten, wenn er irgendwelche chemische Reaktionen mit einer Verbindung durchführt. Daneben existieren aber noch solche, die zwischen zwei oder mehreren Molekülen wirken. Diese intermolekularen Kräfte spielen eine Rolle bei physikalischen Umwandlungen, so beim Schmelzen, bei der Kristallisation und für die mechanischen Eigenschaften fester Körper. Es ist wohl einleuchtend, daß eine feste Substanz in ihre Moleküle zerfallen, d. h. gasförmig werden würde, wenn nicht irgendwelche Kräfte vorhanden wären, die die Moleküle aneinander binden.

Von den verschiedenen Arten der intermolekularen Kräfte seien zwei erwähnt, die bei den Textilfasern sehr wichtig sind: die *Wasserstoffbrücken* und die *VAN DER WAALSschen Dispersionskräfte*.

Man hat beobachtet, daß zwischen zwei Molekülen eine erhebliche Anziehungskraft vorhanden ist, wenn ein an Fluor, Sauerstoff oder Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom eines Moleküls in die Nähe eines F-, O- oder N-Atoms eines andern Moleküls gelangen kann. Das Wasserstoffteilchen ist so klein, daß sich die beiden andern Atome auf den außerordentlich geringen Abstand von 2,5 bis 3,0 Å nähern können. Der Wasserstoff bildet eine Brücke zwischen den Molekülen, deshalb der Name H-Brücke. Über die Grundlagen der ihr innewohnenden Kräfte ist man heute erst teilweise orientiert: es handelt sich in erster Linie um eine elektrostatische Wirkung.

Betrachtet man nun beispielsweise die Polyamide, so sieht man, daß die NH-Gruppen mit den O-Atomen von Carboxyl-Gruppen eines andern Fadenmoleküls solche Wasserstoffbrücken bilden können (VII). Daß dies in der Tat ein ganz entscheidender Faktor für die faserbildenden Eigenschaften von Nylon ist, geht daraus hervor, daß ganz ähnliche Polyamide zur Faserherstellung ungeeignet sind. Ersetzt man z. B. den Wasserstoff der NH-Gruppe durch einen Methylrest, so erhält man eine Verbindung, die bereits bei Raumtemperatur zähflüssig ist. Das Fehlen der Wasserstoffbrücken setzt also den Erweichungspunkt um mehr als 200°C herab. In der Verbindung VIII sind intermolekulare Bindungen wohl noch möglich, doch in geringerer Zahl als beim normalen Nylon, da der Abstand der NH- und CO-Gruppen zum Teil zu groß ist. Nur beim eigentlichen Nylon aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin ist die größtmögliche Zahl von Bindungen vorhanden. Be-

finden sich Methylseitengruppen an der Methylenkette von Nylon (IX), so werden die faserbildenden Eigenschaften ebenfalls verringert: Diese voluminösen Reste verhindern, daß sich die brückenbildenden Atome auf den erwähnten Abstand von 2,5 bis 3 Å nähern können. Die Verbindung IX hat einen um 85 °C tieferen Schmelzpunkt als VII¹⁵.

H-Brücken sind außer bei Nylon auch bei den natürlichen und künstlichen Cellulosefasern sowie bei der Seide der für die guten Fasereigenschaften entscheidende Faktor. Wie steht es aber mit dem Polyäthylen und dem Terylen, wo die zur Wasserstoffbindung nötigen Atomgruppierungen gar nicht vorhanden sind?

Hier zeigt sich die Wirkung der nach dem holländischen Physiker VAN DER WAALS benannten Kräfte. Die sogenannte Zustandgleichung der Gase postuliert einen einfachen Zusammenhang zwischen Druck, Volumen und Temperatur eines Gases. Die Abweichungen der realen Gase von dieser Gleichung konnte VAN DER WAALS auf Kräfte zwischen den Molekülen zurückführen. Mit den Mitteln der modernen Quantentheorie gelang es später F. LONDON¹⁶ diese Kräfte genauer zu spezifizieren und zu berechnen. Man lernte dabei drei Typen zu unterscheiden, die auf der Wechselwirkung der Ladungswolken, der permanenten und der induzierten elektrischen Felder innerhalb der Moleküle beruhen. Diese Kräfte sind nicht nur für Gase, sondern auch für flüssige und feste Körper in mannigfachen Beziehungen von Bedeutung. Wichtig ist in diesem Zusammenhang vor allem, daß sie mit zunehmender Entfernung der Moleküle voneinander rasch abnehmen. Die Dispersions- und Induktionswechselwirkung verkleinert sich mit der sechsten Potenz des Abstandes.

Wendet man diese Erkenntnisse qualitativ¹⁷ auf die Betrachtung der Chemie der Textilfasern an, so zeigt sich, daß die VAN DER WAALSSchen Kräfte nur bei solchen Fadenmolekülen wirksam ausgenutzt werden können, die eine schlanke und regelmäßige Form haben. Außerdem müssen auch hier durch das Strecken bei der Entstehung der Faser die Fadenmoleküle orientiert, d. h. parallel gerichtet werden. Terylen und die Polyäthylenfasern sind Beispiele dafür, daß mit VAN DER WAALSSchen Kräften allein die gewünschten mechanischen Eigenschaften erzielt werden können. Untersuchungen von HILL (*loc. cit.*) haben gezeigt, daß durch Methylgruppen als Seitenketten die Faserbildung noch mehr erschwert und der Schmelzpunkt bedeutend stärker erniedrigt wird als bei dem oben erwähnten Beispiel eines Polyamides (IX).

¹⁵ R. HILL und E. E. WALKER, J. Polymer Sci. 3, 609 (1948); R. HILL, J. Soc. Dyers & Colourists 68, 158 (1952).

¹⁶ F. LONDON, Z. Physik 63, 245 (1930); vgl. L. PAULING und E. B. WILSON, *Introduction to Quantum Mechanics* (New York 1935), S. 383 ff.

¹⁷ Eine Übertragung der mit zweiatomigen Molekülen durchgeführten Ableitung von LONDON auf Makromoleküle steht unseres Wissens noch aus.

Aus dieser Betrachtung geht hervor, daß auch in der Textilchemie ein Verständnis der Grundlagen und Zusammenhänge nur möglich ist, wenn Erkenntnisse aus andern Wissenschaften – hier also der Quantentheorie als Zweig der theoretischen Physik – angewendet werden.

Diese Gegenüberstellung von Nylon als Modellfall der intermolekularen Wirkung der H-Brücken, Polyäthylen als Prototyp der auf den VAN DER WAALSSchen Kräften basierenden Fasern scheint uns in der bisherigen Literatur noch kaum betont zu sein, obschon gerade für diese beiden Fasern schöne experimentelle Bestätigungen der soeben angeführten Darstellung vorliegen.

Bei Nylon und Polyäthylen gelang es nämlich, mit Hilfe der Röntgenfaserdiagramme nicht nur qualitativ eine Orientierung nachzuweisen, sondern es war möglich, die genaue Anordnung der Fadenmoleküle innerhalb der kristallinen Regionen auszumessen¹⁸.

Dies ist schematisch in Abb. 1 und 2 an einem Schnitt längs und quer zur Faserachse dargestellt. Bei Nylon sieht man, daß die Moleküle derart in Schichten angeordnet sind, daß die Wasserstoffbrücken tatsächlich voll zur Wirkung kommen. Bei Polyäthylen dagegen sind die Ketten innerhalb der Elementarzelle verdreht. Das erlaubt, daß sich die Fadenmoleküle in der dichtest-möglichen Raumpackung befinden und daß sich deshalb die VAN DER WAALSSchen Kräfte optimal geltend machen können.

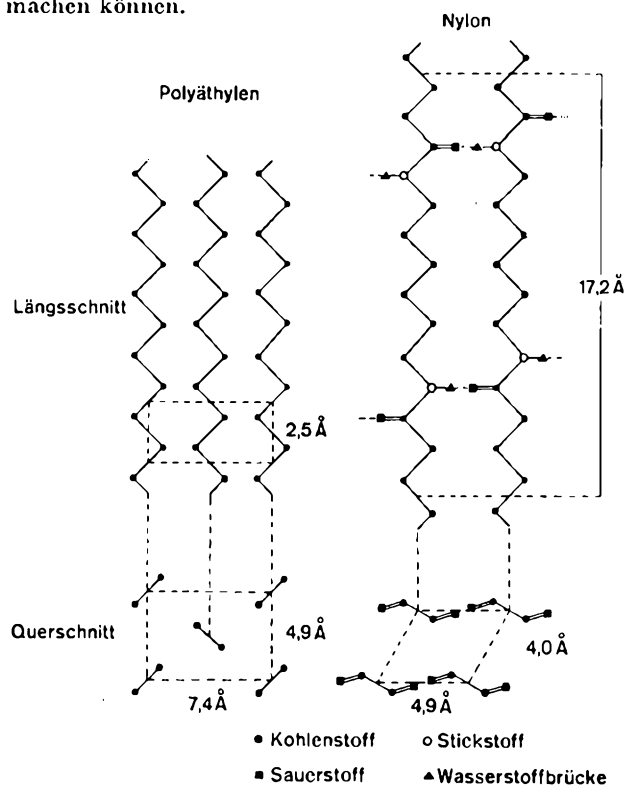


Abb. 1-2. Röntgenanalyse kristalliner Regionen von Polyäthylen und Nylon

¹⁸ Polyäthylen: C. W. BUNN, Trans. Faraday Soc. 35, 482 (1939); Nylon: C. W. BUNN und E. V. GARNER, Proc. Royal Soc. A 189, 39 (1947).

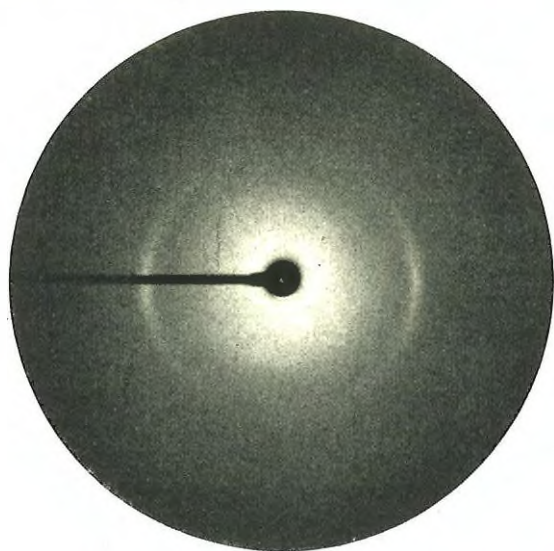


Abb. 3. Mäßig gestreckt

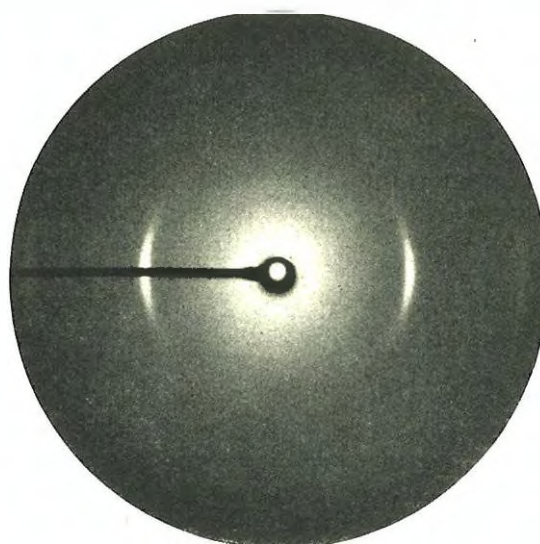


Abb. 4. Stark gestreckt

Röntgendiagramme verschieden hoch orientierter Polyacrylnitrilfasern

Leider ist bis heute einzig bei diesen zwei vollsynthetischen Fasern eine vollständige Kristallstrukturanalyse gelungen. Es war ein glücklicher Zufall, daß es sich dabei gerade um die Prototypen der VAN DER WAALSschen bzw. der H-Brücken-Bindung handelte. Es ist zu vermuten, daß in den Polyvinyl- und Polyacrylnitrilfasern beide Bindungsarten gleichzeitig vorhanden sind.

Untersuchungen über die Art der intermolekularen Kräfte, die Anordnung der Fadenmoleküle, des Orientierungsgrades und des Anteils der kristallinen Regionen haben nicht nur rein wissenschaftlich-akademisches Interesse, sondern eine große praktisch-technologische Bedeutung. Auf den Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften wurde schon verschiedentlich hingewiesen. Doch auch die Färbbarkeit hängt in ebensolchem Maße von ihnen ab. Alle vollsynthetischen Fasern haben die unangenehme Eigenschaft, sich schwerer anzufärben als die natürlichen Fasern¹⁰. Ein wesentlicher Grund dafür liegt in der verhältnismäßig hohen Orientierung der künstlichen Fasern. Welche großen Unterschiede in der Färbbarkeit sich dabei ergeben, zeigen zwei Versuche mit Polyacrylnitrilfasern, dem Material, das heute dem Färber noch die größten Probleme aufgibt. Der Einfluß der Orientierung auf die Färbbarkeit dieser Faser kann sehr anschaulich demonstriert werden, wenn zwei Garne, die eine übereinstimmende chemische Zusammensetzung (reines Polyacrylnitril) sowie praktisch den gleichen Polymerisations- und Polydispersitätsgrad haben, die sich aber in der Faserorientierung unterscheiden (vgl. Röntgendiagramme Abb. 3 und 4), gefärbt werden²⁰. Als Farbstoff wurde ein Vertreter einer neuen (noch nicht im Handel befind-

lichen) Gruppe von Farbstoffen, die für das Färben von Polyacrylnitril entwickelt wurden, gewählt²¹.

Der Farbstoff läßt sich aus schwachsaurem Bade ohne weitere Zusätze (Cuprosalze, Quellmittel usw.) färben und ergibt ein leuchtendes Blau von ähnlicher Nuance wie etwa Brillantsäureblau G auf Wolle, jedoch mit bedeutend bessern Licht- und Naßeigenschaften (Licht Note 6). Die Farbtiefe einer zweiprozentigen Färbung erreicht auf der hochorientierten Faser nur einen Sechstel der Farbstärke auf der weniger stark gestreckten Faser. Analoge Befunde sind auch von andern künstlichen Textilmaterialien bekannt.

Häufig wird das färberische Verhalten von Nylon mit dem der Wolle verglichen. In diesem Falle darf nicht vergessen werden, daß außer den rein chemischen Unterschieden die Schwierigkeiten des Nylonfärbens weitgehend durch den höheren Orientierungsgrad bedingt sind. Wolle dagegen stellt in bezug auf die Anordnung der Fadenmoleküle etwas ganz anderes dar, obschon es sich keinesfalls um ein amorphes Gebilde handelt. Im Gegenteil, Wolle ist nicht nur wegen ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern auch wegen ihres kristallinen Aufbaus ein derart hochorganisiertes und ausgebildetes System, daß wir mit unsern besten chemischen und kristallographischen Arbeitsmethoden dieses Wunderwerk der Natur nur in seinen größten Umrissen erkennen können.

Dies soll zu einigen allgemeinen Schlußbetrachtungen überleiten. Wir haben gesehen, daß die wissenschaftliche chemische Technologie uns in den letzten Jahrzehnten die ersten vollsynthetischen Fasern gebracht hat. Diese Entwicklung ließe sich in eindrucklicher Weise durch die von Jahr zu Jahr rapid steigenden Produktionszahlen

¹⁰ Einige wenige Komplexe der Azoreihe verhalten sich insofern abweichend, als sie in Mischgeweben Nylon stärker als Wolle anfärben.

²⁰ Wir danken Herrn P.-D. Dr. H. LABHART, Physik-Labor der Ciba AG., für die Aufnahme der Diagramme.

²¹ Die Faseruntersuchungen, Farbstoffsynthesen und Färbversuche wurden in der wissenschaftlichen Abteilung des Farbendepartementes der Ciba AG. ausgeführt.

unterstreichen, so daß man sich tatsächlich fragen kann, ob wir Baumwolle und Wolle in zwanzig Jahren überhaupt noch kennen werden.

Demgegenüber scheint es uns wichtig, auf die Tatsache hinzuweisen, daß heute die Weltproduktion sämtlicher vollsynthetischer Fasern zusammen nur 1 % der Menge aller Fasern beträgt. Der Anteil der Baumwolle dagegen beträgt 70 % und auch die Wollgewinnung übertrifft die der vollsynthetischen Fasern um das 14fache. Allein diese Zahlen beweisen, daß die neuen Fasern nur auf einigen Spezialgebieten als ernsthafte Konkurrenten aufgetreten sind.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, wieviel einfacher, ja man darf wohl sagen, wieviel größer die chemische Zusammensetzung und der Aufbau von Nylon gegenüber der Wolle sind. Betrachten wir weiter die Cellulose, so scheint der Aufbau aus den Traubenzuckerbestandteilen recht einfach zu sein – und doch stehen wir vor einem Rätsel, wenn wir uns fragen, wie die einzelnen Fasern aus der Epidermis der Baumwollsamens chemisch gebildet werden, geschweige denn, daß es gelungen wäre,

diese Synthese im Laboratorium zu verwirklichen. Und erst die Entstehung des Seidenfadens, der in einer Drüse des Seidenspinners als wässrige Lösung vorliegt und beim Einspinnen des Kokons fest und unlöslich wird – eine Reaktion, die nach den Erfahrungen des Polyamidchemikers gar nicht möglich sein sollte!

Trotz der Überlegenheit der Kunstfasern in einzelnen Eigenschaften existiert noch keine Faser, die der Gesamtheit der Anforderungen für den wichtigsten Zweck der Textilfasern, der menschlichen Bekleidung, genügt. Die Wolle, von der Natur als Schutz gegen Witterungseinflüsse aller Art geschaffen, tut immer noch ihren Dienst. Die neuen Fasern stellen Wunderwerke menschlichen Scharfsinns und kühnen Unternehmungsgeistes dar. Sie haben ihre Zweckmäßigkeit für bestimmte Verwendungsgebiete bewiesen. Es tut diesen Höhepunkten der chemischen Forschung jedoch keinen Abbruch, wenn gerade wir Chemiker eingestehen, daß unsere Fasern verblissen neben den wahren Wunderwerken chemischer Zusammensetzung und submikroskopischen Aufbaus, die die Natur unablässig produziert.

Chronique Chronik Cronaca

Hans-Eduard Fierz-David †

Im letzten Heft meldeten wir den Hinschied des seit einem Jahr im Ruhestand lebenden Professors FIERZ.

Als Sohn einer alten Zürcherfamilie wurde er im Jahre 1882 in Zürich geboren. Nach Absolvierung seiner Studien an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich führte ihn seine Promotionsarbeit an die Universität Zürich und später nach London. Seine praktischen Erfahrungen sammelte er in Südwest, an der Wiss. Station für Brauerei in München und vor allem während seiner siebenjährigen Tätigkeit bei der Firma J. R. Geigy AG., Basel. Von hier aus wurde er als Professor für organische Technologie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich berufen. Diesen Lehrstuhl hatte er fünf- unddreißig Jahre inne.

Unter seinen Veröffentlichungen sind folgende Werke besonders zu erwähnen: Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Künstliche organische Farbstoffe, Fortschritte der Teerindustrie, «Friedländer» Band 14 bis 25, die Entwicklungsgeschichte der Chemie (deren zweite Ausgabe 1952 erschien) und etwa zweihundert Arbeiten auf dem Gebiete der Zwischenprodukte und der Farbstoffe.

Seine Allgemeinbildung, Vielseitigkeit und sein Temperament veranlaßten ihn, sich mit den verschiedensten Fragen zu befassen. Er freute sich an allem Schönen, an den Bergen, an den Kunstschatzen, an der Musik. Er selber spielte gerne Geige und interessierte sich lebhaft für den Geigenbau. Professor FIERZ hatte eine eigene Theorie über den Lack der alten Geigen entwickelt.

Er befaßte sich mehr und mehr mit Psychologie, was nicht zuletzt auf seine Freundschaft mit dem großen Meister dieses Gebietes, C. G. JUNG, zurückzuführen ist.

Wir Schüler werden mit Dankbarkeit an den gütigen Lehrer denken. Mit Recht wurde er ein Meister des Vortrages genannt. Nie war er langweilig zuzuhören; er verfügte über ein außergewöhnliches Gedächtnis (auf Exkursionen konnte er minutenlang SHAKESPEARE im Originaltext zitieren), über einen sprudelnden Geist und einen trockenen Humor, der bisweilen auch beißend sein konnte. Davon zeugte auch sein Vortrag an der

Generalversammlung 1950 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, dessen Mitglied er war.

Frau Professor FIERZ-DAVID und die vier Söhne versichern wir unseres Beileides und unserer achtungsvollen Erinnerung an den Verstorbenen.

E. Z.

Wilhelm Ostwald. Am 2. September jährte sich der Geburtstag dieses bedeutenden deutschen Chemikers zum hundertsten Mal. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker ehrte ihn anlässlich ihrer Hamburger Tagung in einer besonderen Gedenkfeier. Neben vielen anderen Gebieten bearbeitete er das damals noch neue Gebiet der Katalyse. Diese Arbeiten haben ihm in der Hauptsache die Verleihung des Nobelpreises im Jahre 1909 eingetragen. Er war aber auch literarisch tätig. Welcher junge Naturwissenschaftler hat nicht seinerzeit das Buch *Große Männer verschlungen*? **WILHELM OSTWALD** ist am 4. April 1932 gestorben.

Arnold Frederik Holleman †. Kurz vor seinem 94. Geburtstag starb am 11. August in Bloemendaal der verdiente holländische Chemiker und Verfasser der beiden Lehrbücher der organischen und anorganischen Chemie, die noch heute (in nach den neuesten Erkenntnissen überarbeiteten Auflagen) einen wesentlichen Platz im chemischen Schrifttum einnehmen.

Alwin Mittasch †. Am 4. Juni dieses Jahres starb der OSTWALD-Doktorand und bekannte Katalyseforscher **ALWIN MITTASCH** im 84. Altersjahr. Er war maßgeblich am Ausbau der Ammoniaksynthese und am Verfahren der Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure beteiligt. Die Entwicklungsgeschichte dieser beiden Prozesse hat er in neuester Zeit in hübsch ausgestatteten Büchlein (Verlag Chemie GmbH, Weinheim) der Nachwelt überliefert. Er war aber auch sonst in hervorragender Weise literarisch tätig. Es sei nur an das Werk *Friedrich Nietzsche als Naturphilosoph* erinnert.

Neues Hormon. Am Internationalen Rheuma-Kongreß in Genf hat Prof. Dr. T. REICHSTEIN, Basel, über die Isolierung eines neuen Hormons der Nebenniere berichtet, desgleichen Dr. A. WERTSTEIN an der Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Lugano (S. 235). M. LÜTHI

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Tagung «Der Chemiker und seine Welt»

Am Samstag, den 7. November 1953, von 10 bis 17 Uhr, findet unsere Herbsttagung im Restaurant «Rialto» in Basel statt. Folgende Themen kommen zur Sprache¹:

«Der Chemiker neben dem Juristen und dem Kaufmann», wird von einem Herrn in leitender Stellung besprochen.

«Der Chemiker neben dem Ingenieur», wird in Form einer Diskussion zwischen einem Forschungschemiker, einem Betriebschemiker und einem Ingenieur behandelt.

«Die Verantwortung des Chemikers», übernimmt ein Betriebschemiker.

«Der Chemiker und seine Mitarbeiter» bespricht Prof. Dr. H. BÄSCH (ETH) mit einigen Votanten.

«Der Chemiker als Familienglied», übernimmt schließlich Dr. med. TH. BOVET (Lausanne).

¹ Pour nos amis de langue française nous préparerons des résumés à l'avance.

Wir hoffen, daß neben SChV-Mitgliedern auch viele Nichtmitglieder, Studenten und Gymnasiasten an der Tagung teilnehmen werden.

Eintritt: Nichtmitglieder des SChV Fr. 10.-
Mitglieder des SChV (Mitgliederkarte!) . . . Fr. 5.-
Studenten (Legitimationskarte) frei

Das genaue Programm sowie Anmeldekarten können bei der Geschäftsstelle des SChV (Seefeldstraße 8, Zürich 8) bezogen werden. Mitglieder des SChV erhalten solche durch die Post zugestellt.

Neue Mitglieder

Boßhard René, dipl. Chemiker, Ebnatstraße, Wattwil SG
Rottenberg Wolf Dr., Morillonstraße 46, Bern

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

Questions professionnelles Standesfragen Problemi professionali

Konkurrenzklausel

Revision der Art. 356/360 OR

Der Nationalrat hat in der Sitzung vom 4. Juni 1953, ohne Gegenstimme, eine von Nationalrat Pfr. SCHMID-RUEDIN, Generalsekretär des Schweizerischen Kaufmännischen Vereins, eingebrachte Motion gutgeheißen, welche folgenden Wortlaut hat:

«Das Schweizerische Obligationenrecht vom 30. März 1911 enthält in den Artikeln 356 bis 360 die Bestimmungen über das Konkurrenzverbot. Die Gerichtspraxis der letzten Jahrzehnte hat gezeigt, daß eine große Anzahl von Arbeitern und Angestellten dem Konkurrenzverbot unterstellt werden. Diese Ordnung bewirkt, daß der Angestellte und Arbeiter in seiner freien Entwicklungsmöglichkeit gehemmt wird, was dem Prinzip des freien Wettbewerbes widerspricht. Der einzige Garant des Arbeiters und Angestellten für das wirtschaftliche Fortkommen ist meist ausschließlich dessen persön-

liche Tüchtigkeit im Berufe. Durch die Konkurrenzklausel wird dem Dienstpflichtigen aber gerade die Möglichkeit genommen, seine Kenntnisse frei zu entfalten, da er durch dieselbe eng an den Dienstherren gebunden ist, weil ihm verboten wird, sich selbständig zu machen oder in ein Unternehmen der Branche zu bessern Konditionen einzutreten.

Der Bundesrat wird aus den oben erwähnten Gründen eingeladen, eine Revision der Artikel 356 bis 360 OR über das Konkurrenzverbot vorzulegen.»

Seither hat der Ständerat in seiner Sitzung vom 24. September 1953 die Motion des Nationalrates mit 22 gegen 4 Stimmen gleichfalls als erheblich erklärt.

Konkurrenzklausel und Konkurrenzverbot sind auch für den Schweizer Chemiker keine unbekannten Begriffe. Es ist daher naheliegend, daß wir uns mit der angestrebten Revision der einschlägigen Bestimmungen des Obligationenrechtes an dieser Stelle noch ausführlicher zu befassen haben werden.

F. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 6. September 1953 in Lugano

A. REBUFFAT (Milano), *Couleur de Pion métallique et degré de valence*. Kein Autoreferat eingegangen.

II. KUHN, WALTER HUBER und H. ENGELSTÄTTER (Marburg a. d. Lahn), *Wasserstoffmolekülon. Elektronengasmethode im Vergleich zur Molekular-Orbital-Methode*

Es hat sich gezeigt¹, daß die Lagen der Absorptionsmaxima einfacher Farbstoffe auf Grund der Elektronengasmethode theoretisch ermittelt werden können, während andererseits bei Anwendung der Molekular- (und Bond-) Orbital-Methode eine starke Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment festgestellt wurde. Es ergibt sich daher das Problem, die Tat-

sache zu verstehen, warum die Elektronengasmethode zu einer besseren Beschreibung des Verhaltens von π -Elektronen führt als die anderen Methoden.

Der $2p\pi$ -Zustand des Wasserstoffmoleküloions entspricht weitgehend dem Zustand der π -Elektronen in Farbstoffmolekülen, und es ist daher im Zusammenhang mit dem beschriebenen Problem von Interesse, die beiden Näherungsverfahren zu Vergleichszwecken auf diesen besonders einfachen Fall anzuwenden. Wird die Wellenfunktion des Elektrons im betrachteten Zustand bei einem Kernabstand $1,06 \text{ \AA}$ durch den für die Elektronengasmethode charakteristischen Ausdruck $\Phi = f \cdot \cos \pi \frac{x}{L}$ im Bereich $-L/2 \leq x \leq L/2$; $\Phi = 0$ anderswo

* Darin ist $f = \text{const} \cdot q \cos \varphi \cdot e^{-\beta \sqrt{1-\beta^2}}$; $L = 4,47 \text{ \AA}$; $\beta = 0,74$; $\text{\AA}$; ferner sind x, q, φ Zylinderkoordinaten in einem System, dessen x -Achse in der Kernverbindungsline und dessen Nullpunkt in der Mitte zwischen den beiden Kernen liegt.

¹ H. KUHN, Z. Elektrochem. 53, 165 (1949), insbes. S. 168.

approximiert, so stellt man fest, daß der Unterschied zwischen der Energie J_ψ , die sich auf Grund dieser Näherung ergibt, und der tatsächlichen Energie $E_{2p,\pi}$ gleich $J_\psi - E_{2p,\pi} = 0,12 \cdot 10^{-11}$ erg ist. Wird dagegen die für die Molekular-Orbital-Methode charakteristische Funktion, eine Überlagerung von Wasserstoffatom- $2p$ -Funktionen, als Näherung für die Wellenfunktion im betrachteten Zustand verwendet, so ist der Unterschied zwischen der tatsächlich und der auf Grund des Näherungsverfahrens sich ergebenden Energie bei einem Kernabstand $1,06 \text{ \AA}$ gleich $J_\psi - E_{2p,\pi} = 0,31 \cdot 10^{-11}$ erg, also etwa dreimal größer als nach der zuerst betrachteten Näherung. Die für die Elektronengasmethode charakteristische Näherung ist also im betrachteten Fall etwa dreimal besser als die für die Molekular-Orbital-Methode charakteristische Näherung, und die Tatsache, daß die Elektronengasmethode im analogen Falle von Farbstoffmolekülen die erwähnte gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment liefert, erscheint daher nicht mehr so überraschend.

Autoreferat

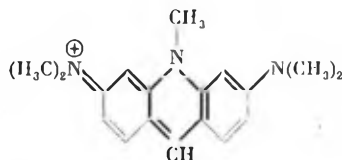
H. KUHN und WALTER HUBER (Marburg a. d. Lahn), *Elektrische Anordnung zur Berechnung der Lagen der Absorptionsbanden von Farbstoffmolekülen*

In vorangehenden Arbeiten¹ wurde gezeigt, daß die Wellenlängen der Absorptionsmaxima organischer Farbstoffe unter Zugrundelegung gewisser Modellvorstellungen berechnet werden können (Elektronengasmethode). Bei der Übertragung dieser Modellvorstellungen auf Moleküle mit kompliziert verzweigtem oder gestörtem Elektronengas ergeben sich Schwierigkeiten bei der mathematischen Behandlung der zu lösenden Probleme.

Es wird eine aus Kapazitäten und Selbstinduktionen aufgebaute Vorrichtung beschrieben, mit deren Hilfe diese Schwierigkeiten umgangen werden können. Die Vorrichtung beruht auf der Tatsache, daß sich die den π -Elektronen im Farbstoffmolekül zuzuordnenden Materiewellen analog verhalten wie die stehenden elektrischen Spannungswellen, die sich entlang einer Kette aus Kapazitäten und Selbstinduktionen bei Anregung mit einem Hochfrequenzgenerator bei bestimmten Frequenzen einstellen. Die Vorrichtung ist so konstruiert, daß durch Zusammenschalten einzelner aus Kapazitäten und Selbstinduktionen aufgebauter Elemente die jedem interessierenden Farbstoffmolekül entsprechende elektrische Schaltung sofort hergestellt werden kann.

Mit Hilfe dieser Vorrichtung wurde beispielsweise (zusammen mit W. KNAACK) die Wellenlänge des Absorptionsmaximums von Indigo ermittelt, wobei eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment festgestellt werden konnte. Daraus geht hervor, daß die Elektronengasmethode auch, wie im betrachteten Fall, bei Vorliegen komplizierter und unübersichtlicher Verhältnisse brauchbar ist.

Ferner wurde mit H. MARTIN Akridinorange



untersucht, welches in einer vorangehenden Arbeit² unter Vernachlässigung der Wirkung der in der Formel schwach angedeuteten Doppelbindungen bereits behandelt worden war, wobei sich eine gute Übereinstimmung von theoretisch und experimentell gefundener Lage der Absorptionsbande ergab.

¹ Siehe zusammenfassende Darstellungen in *Chimia* 4, 203 (1950), *Experientia* 9, 41 (1953).

² WERNHARD HUBER, H. KUHN und WALTER HUBER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953), im Erscheinen.

Mit Hilfe der beschriebenen elektrischen Rechenvorrichtung konnte nun die Betrachtung unter Zugrundelegung der Annahme eines Elektronengases, das sich in gleicher Weise über alle Äste des Doppelbindungssystems erstreckt, durchgeführt werden. Es wurde eine starke Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment festgestellt, woraus hervorgeht, daß die in der vorangehenden Arbeit aus Gründen der Vereinfachung gemachte Annahme semi-isolierter Doppelbindungen der Wirklichkeit überraschenderweise weitgehend zu entsprechen scheint. Betrachtungen energetischer Art unterstützen diese Auffassung.

Wir danken der Ciba AG. für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung.

Autoreferat

CH. G. BOISSONNAS (Neuchâtel), *Chaleur de formation des mélanges binaires*

Afin de représenter la chaleur de formation des mélanges liquides binaires en fonction de la composition, BAUD¹ a proposé, en 1915, la formule d'interpolation

$$\Delta H = k N_1 N_2$$

où k est une constante caractéristique du mélange et où N_1 et N_2 désignent les fractions moléculaires de chacun des deux composants. Un petit nombre de mélanges sont représentables par une telle courbe symétrique.

Il semble, en revanche que la forme

$$\Delta H = N_1 N_2 (N_1 \delta H_1^\circ + N_2 \delta H_2^\circ)$$

où δH_i° est la chaleur de dilution du composant i pur dans le composant 2 pur (tangente à l'origine $N_1 = 0$), convienne à presque tous les mélanges, y compris ceux pour lesquels δH_1° et δH_2° sont de signe contraire.

Autoréférent

¹ E. BAUD, *Bull. Soc. Chim. France* 17, 329 (1915).

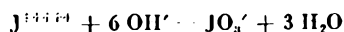
D. REICHSTEIN (Zürich), *Was sind Säuren und Basen?*

Man spricht heutzutage von funktionellen und konstitutionellen Säure-Base-Definitionen. Meine vorliegende Arbeit bezieht sich lediglich auf wässrige Lösungen und schließt sich an die funktionellen Definitionen von S. ARRHENIUS und W. OSTWALD an. Diese funktionellen Definitionen lassen sich in die analytische, genetische und synthetische Definition zergliedern. Nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie von ARRHENIUS dissoziiert das Wasser in positive Wasserstoffionen und negative Hydroxylionen, und eine Säure ist demnach dadurch gekennzeichnet, daß ihre Konzentration der Wasserstoffionen größer sein muß als diejenige des reinen Wassers; ist dagegen ihre Konzentration der Wasserstoffionen kleiner als diejenige des Wassers, so haben wir es mit einer Base zu tun. Eine analytische Definition der Säure kann mithin nur so gewonnen werden, daß man die Wasserstoffionenkonzentration des reinen Wassers ermittelt. Dazu dienen einige Methoden, die, beiläufig bemerkt, alle zu übereinstimmenden Resultaten führen. Danach ist die Konzentration der H^+ - und OH^- -Ionen des reinen Wassers $0,78 \cdot 10^{-7}$ normal.

Die genetische Definition der Säure und Base gewinnt man z.B. aus der Betrachtung der Vorgänge der Auflösung der Salze KCN und $FeCl_3$ im Wasser, die stöchiometrisch als neutral anzusprechen sind. Während die Lösung von Cyankalium in Wasser zu einer alkalischen Reaktion führt, reagiert die Lösung von Ferrichlorid im Wasser sauer. Die Ursache dieses Verhaltens besteht im folgenden: Bei der Auflösung von KCN im Wasser entstehen große Konzentrationen von positiven Kaliumionen und negativen CN^- -Ionen. Die letzteren binden die H^+ -Ionen des Wassers, weil HCN eine kleine Dissoziationskonstante hat, und es bildet sich undissoziierte Blausäure, wonach nach dem Massenwirkungsgesetz die

OH'-Konzentration steigt. Dieser Mechanismus läßt sich verallgemeinern, und wir erhalten die genetischen Definitionen der Säuren und Basen: Eine Säure entsteht dann, wenn die Hydroxylionen des Wassers gebunden werden, wonach nach dem Massenwirkungsgesetz die H'-Ionen-Konzentration wächst, und eine Base entsteht dann, wenn dementsprechend die H'-Ionen des Wassers gebunden werden.

Was ist nun die synthetische Definition der Säure? Von dieser muß gefordert werden, daß der Ringschluß zuvor einen qualitativen Aufschluß über die Abstufungen geben soll, die z.B. in den Säuren einer Vertikalreihe des periodischen Systems der Elemente stattfinden, und allgemein soll die synthetische Definition das quantitative Gesetz der Komplexität der Säuren zu formulieren imstande sein. Wie kommt es, daß die Bindung der positiven Jodionen in der Jodsäure:



weniger stark ist als bei der entsprechenden Gleichung der Bromsäure? Die genannte Bindungsgleichung führt zu der Dissoziationskonstante K_{20} :

$$K_{20} = \frac{(\text{J}^{+1+1}) \cdot (\text{OH}')^6}{(\text{JO}_3')}$$

Sind K_{20} und K_{21} die Dissoziationskonstanten der entsprechenden Gleichungen bei Brom und Jod, $\pi_1 - \pi_2$ die Differenz der Normalpotentiale bei Brom und Jod, dann ergibt sich:

$$\log K_{20} - \log K_{21} = \frac{2(\pi_1 - \pi_2)}{0,057}$$

Diese Gleichung führt zu einem Resultat, das sich in hoher Übereinstimmung mit der Erfahrung befindet.

Autoreferat

¹ Vide REICHSTEIN: Das Problem der chemischen Affinität, Anhang zum Buche *Das Problem des Alterns* (2. Auflage 1940, S. 383, sowie S. 402-6).

R. W. JEANLOZ et D. A. JEANLOZ (Boston, USA), *Ethers méthyliques et benzyliques de la glucosamine*

La préparation de dérivés méthylés et benzylés de la glucosamine, servant soit à l'identification de la structure de mucopolysaccharides, soit d'intermédiaire dans la synthèse de dérivés phosphorylés de la glucosamine, est décrite.

L' α -méthyl-méthyl-6-N-acétylglucosaminide (p.f. 189-191 °), caractérisée par un diacétate de p.f. 126-127 °, a été préparée à partir de l' α -méthyl-trityl-6-N-acétylglucosaminide, par l'intermédiaire des dérivés dibenzoyl-3,4-trityl-6, dibenzoyl-3,4 et dibenzoyl-3,4-méthyl-6, tous sirupeux.

Le traitement de l' α -méthyl-trityl-6-N-acétylglucosaminide, par le chlorure de benzyle et l'hydroxyde de potassium à chaud, a donné trois produits, séparés par chromatographie: 1. le dérivé sirupeux benzyl-3-trityl-6, identifié par transformation en dérivé benzyl-3-, dont la structure fut établie par une synthèse indépendante; 2. l' α -méthyl-dibenzyl-3,4-trityl-6-N-(acétylbenzyl)-glucosaminide, sirupeux, dont il ne fut pas possible d'obtenir un produit de transformation cristallin; 3. l' α -méthyl-dibenzyl-3,4-trityl-6-N-acétylglucosaminide (p.f. 156-157 °). Ce dernier dérivé, après hydrolyse ménagée, a donné le dérivé dibenzyl-3,4 (p.f. 193 °), caractérisé par un monoacétate de p.f. 199-200 °. La méthylation fournit le dérivé dibenzyl-3,4-méthyl-6 (p.f. 197-198 °), dont les groupes benzyls furent scindés par réduction, donnant l' α -méthyl-méthyl-6-N-acétylglucosaminide, identique au produit décrit ci-dessus.

Cette structure a été confirmée par oxydation avec le periodate de sodium et par transformation en α -méthyl-triméthyl-3,4,6-N-acétylglucosaminide, de structure connue. L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique a donné le chlorhydrate cristallin de la méthyl-6-glucosamine, caractérisée par formation de la base de SCHIFF avec l'hydroxy-2-naphtaldéhyde (p.f. 205-207 °).

H. BRANDENBERGER (Philadelphia-Zürich), *Eine weitere Isotopenstudie über den Abbau der Harnsäure*

Bei Untersuchungen über die Biosynthese der Harnsäure hat man oft zu bestimmen, in welche Stellung des Purinskelettes ein bestimmtes markiertes Atom des Vorläufers eingebaut wird. Dazu können nur Abbaureaktionen verwendet werden, bei denen feststeht, von welchen Harnsäurepositionen die Atome der Abbauprodukte herrühren.

Mit Hilfe von vier in verschiedenen Stellungen mit ¹⁴C und einer mit ¹⁵N markierten Harnsäure haben wir für die durch alkalische Oxydation mit H₂O₂ entstehenden Verbindungen diese «genetische Beziehung» abgeklärt. Das Gerüst der Oxonsäure und Hydroxonsäure sowie das Allantoxaidin und die Cyanursäure sind aufgebaut aus den C-Atomen 2, 4 und 8 der Harnsäure mit den dazwischenliegenden N-Atomen 3 und 9. Das dritte N-Atom wird geliefert von den Harnsäurepositionen 1 und 7 zu je 50 %. Das Carboxyl-C-Atom der Oxonsäure geht auf das C-Atom 5 des Purinskelettes zurück.

Es steht demnach fest, daß der ursprüngliche Harnsäure-Imidazolring in den erwähnten Abbauprodukten nicht erhalten bleibt. Für das Allantoxaidin, die Oxonsäure und die Hydroxonsäure werden symmetrische Triazinformulierungen vorgeschlagen und diskutiert.

Eine Methode zur Bestimmung der ¹⁵N-Isotopenverteilung in biologisch synthetisierten Harnsäuren wird skizziert. Sie vermag, wenn auch indirekt, auf einfache Weise zwischen den N-Atomen 1 und 3 zu differenzieren.

Autoreferat

H. BRANDENBERGER (Philadelphia-Zürich), *Adsorptionschromatographische Möglichkeiten auf dem Gebiete der Plasma-Lipoproteide*

Die Lipoproteide bilden wahrscheinlich die rätselhafteste Gruppe unter den Plasmaproteinen. Besonders seit es sich gezeigt hat, daß sie sich bei Arteriosklerose und anderen Krankheitsercheinungen abnorm verhalten, ist das Interesse an diesen Verbindungen gewaltig gestiegen. Die klassischen Methoden der Proteinfractionierung sind alle auch für die Isolierung der lipidhaltigen Eiweißstoffe verwendet worden, wobei hauptsächlich die Ultrazentrifugation in Form des Flotationsverfahrens Erfolg gebracht hat. Die bisher isolierten Fraktionen sind jedoch noch zu roh für strukturelle chemische Untersuchungen.

Wir haben nun festgestellt, daß neutrales Aluminiumoxyd sich als ziemlich spezifisches Adsorbens für lipidhaltige Eiweißbestandteile aus wässriger physiologischer Kochsalzlösung eignet. Ersetzt man diese durch Phosphatpuffer pH 7,2 $\pm$ 0,2, so lassen sich die adsorbierten Lipoproteide eluieren, wobei oft eine Auftrennung in Fraktionen mit sehr verschiedenen Cholesterol/N-, P/N-, und Cholesterol/P-Verhältnissen möglich ist.

Sowohl die lipidreichen β - wie auch die lipidärmeren α -Lipoproteide zeigen ähnliches Adsorptionsverhalten. Chromatogramme mit einem Präparat von β_1 - und einem Anreicherungsprodukt von α_1 -Lipoprotein werden beschrieben.

Die in Fraktion IV-4 des menschlichen Serums vorhandenen, noch wenig charakterisierten Lipoproteide lassen sich ebenfalls an die Aluminiumoxydkolonne adsorbieren, wobei jedoch der Hauptteil des in der gleichen Fraktion vorhandenen Albumins und der α_2 - und β_1 -Globuline ebenfalls zurückgehalten wird. Mit Phosphatpuffer läßt sich das ganze adsorbierte Gemisch wieder eluieren, doch ist uns in diesem Falle bei neutralem pH keine Fraktionierung geglückt.

Unsere Methode erlaubt keine direkte Abtrennung der Lipoproteide aus dem Plasma, was wohl durch die starken zwischenmolekularen Kräfte zwischen γ -Globulinen und β -Lipoproteiden bedingt ist. Wir schlagen vor, die Adsorptionschromatographie an Aluminiumoxyd für Charakterisierung

und eventuell auch Fraktionierung der durch Flotation abgetrennten Gesamtlipoproteidfraktionen zu verwenden.

Autoreferat

R. KUHN und IRMENTRAUT LÖW (Heidelberg), *Über die Zucker der Alkaloidglykoside von Solanum-Arten*

Für die Larven des Kartoffelkäfers sind manche aus Wildkartoffeln und Wildtomaten isolierte Alkaloidglykoside (Demissin, Tomatin) ein Vergällungsmittel.

Im Solanin der gewöhnlichen Kulturkartoffeln, das im Infiltrationstest auch in hohen Konzentrationen nicht als Vergällungsmittel wirkt, ist die Anordnung der Zucker abweichend von den Angaben der Literatur: Solanidin > Galactose > Glucose > Rhamnose. Das Disaccharid > Galactose > Glucose (Solabiose) und das Trisaccharid > Galactose > Glucose > Rhamnose (Solatriose) sind aus Solanin krystallisiert erhalten worden.

Im Tomatin ist die Reihenfolge der Zucker Tomatidin > Galactose > Glucose > Glucose > Xylose. Das Disaccharid > Galactose > Glucose (Lycobiose) und das Trisaccharid > Galactose > Glucose > Glucose (Solatriose) zeichnen sich durch großes Kristallisationsvermögen aus.

Die beiden neuen Glucosido-galactosen (Lycobiose und Solabiose) sind durch Emulsin spaltbar und geben kristalline Osazone. Von der synthetisch bekannten 6- β -Glucosido-galactose sind sie erheblich verschieden. Es wird geschlossen, daß es sich um die 3- β - und 4- β -Glucosido-galactose handelt.

Autoreferat

S. BERGSTRÖM, K. PÄÄBO und M. ROTTENBERG (Genf), *Die Herstellung von 8, 11-Heptadekadiensäure (Nor-linolsäure) und von Linolsäure-¹⁴C*

Linolsäuretetra-bromid wurde über das Silbersalz abgebaut zum Pentabrom-heptadekan. Dieses wurde selektiv solvolysiert zum Tetrabrom-heptadekanol. Oxydation des Alkohols gab Tetrabrom-heptadekansäure. Durch Debromierung mit Zink wurde schließlich Nor-linolsäure erhalten.

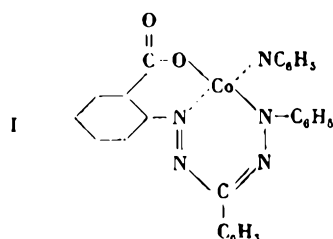
Tetrabrom-heptadekanol wurde andererseits direkt debromiert; der Tosyl-ester des Dien-alkohols wurde mit radioaktivem Kaliumcyanid ins Nitril übergeführt. Verseifung des Nitrils lieferte die isotop-markierte Linolsäure¹.

Autoreferat

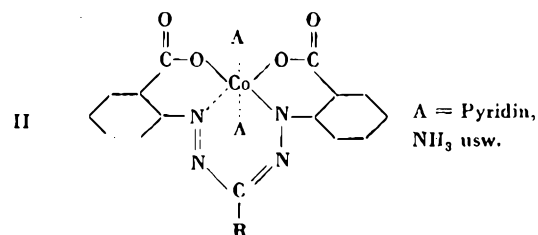
¹ Erscheint in Acta Chem. Scand.

R. WIZINGER (Basel), *Zur Kenntnis der Formazytkomplexe*

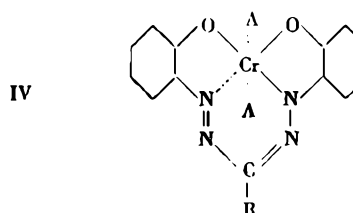
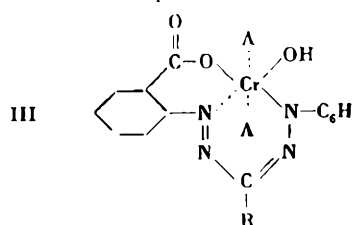
Formazyle, welche in o-Stellung zur Formazankette eine komplexbildende Gruppe tragen, bilden beständige und intensiv farbige Kupfer- und Nickelkomplexe von bityklischer Struktur. Bei Anwesenheit von zwei komplexbildenden Gruppen erscheinen trizyklische Metallkomplexe denkbar. Bei den Kupfer- und Nickelkomplexen hat sich die trizyklische Struktur nicht mit Sicherheit nachweisen lassen. Es wurden nunmehr die Kobalt- und Chromkomplexe untersucht. Formazyle mit einer komplexbildenden Gruppe geben bityklische Kobaltkomplexe, in denen das Kobalt zweiwertig ist und Koordinationszahl vier bestätigt (z.B. I).



Formazyle mit zwei komplexbildenden Gruppen liefern dagegen stets Komplexe des dreiwertigen Kobalts mit drei o-kondensierten Ringsystemen (z.B. II).



Analysenreine Chromkomplexe wurden mit Hilfe von Trichlortripyridinchrom erhalten. Ihr Aufbau entspricht den Formeltypen III und IV:



Außerdem wurden noch mehrere verwandte Komplextypen aufgebaut.

Sehr schöne und stabile Komplexe lassen sich noch mit einer großen Zahl anderer Metalle darstellen.

Autoreferat

B. G. ENGEL, J. WÜRSCH und M. ZIMMERMANN (Zürich), *Zur Kenntnis der biochemischen Synthese von β -Carotin*

Zugabe von β -Jonon (5 μ g/ml) zu 36 Stunden alten Kulturen von *Phycomyces blakesleeana*, auf Glucose und «Difco»-Hefe-Extrakt gezüchtet, verursacht eine durchschnittlich siebenfache Erhöhung der β -Carotinproduktion¹.

Durch Verwendung von β -Jonon-2 [¹⁴C] konnte gezeigt werden, daß ein solches β -Jonon in das Carotinmolekül, oberhalb der Genauigkeit des Versuches (2 %), nicht eingebaut wird.

Zugaben von β -Iron bewirken eine ähnliche Erhöhung der Carotinproduktion wie β -Jonon.

In Zusammenarbeit mit Frau Y. KERN-MORF, Frä. B. FELZMANN und Dr. L. ETTLINGER, Institut für spezielle Botanik an der ETH (Leitung: Prof. Dr. E. GÄUMANN). Autoreferat

¹ Vgl. G. MACKINNEY, T. NAKAYAMA, C. D. BUSS und C. O. CHICHESTER, Amer. Chem. Soc. 74, 3456 (1952); 75, 236 (1953).

B. CAMERINO, C. G. ALBERTI und A. VERCELLONE, *Selektive Reduktion der Carbonylgruppe von Steroiden durch Hefe*

Die Einwirkung von gärender Hefe auf Pregnan- oder Allopregnan-3,11,20-trion liefert das Pregnan- bzw. Allopregnan-3 α -ol-11,20-dion.

Allopregnan-11 α -ol-3,20-dion, der Hefegärung unterworfen.

wird zu Allopregnan-3 β , 11 α -diol-20-on reduziert. Die Veresterung der 11- α -Oxygruppe sowie die Anwesenheit einer konjugierten Doppelbindung an C-4 oder der Dioxyceton-Seitenkette in Stellung 17 verhindern die Reduktion der C-3-Carbonylgruppe.

Autoreferat

O. ISLER, R. RÜEGG und R. JÜRGENS (Basel), *Konstitutionspezifität in der Vitamin-K-Reihe*

Zur Untersuchung des Einflusses der Konstitution der 3-ständigen Seitenkette auf die antagonistische Wirkung gegen Dicumarol-artige Verbindungen wurden niedere und höhere Homologe des Vitamins K₁, das Vitamin K₂ und seine niederen Isoprenologen sowie weitere 2-Methyl-1,4-naphthochinonverbindungen mit zyklisierten und phenylhaltigen Seitenketten synthetisiert und an Kaninchen und Ratten ausgewertet. Als Wirkungskriterien dienten am Kaninchen die Verkürzung der Prothrombinzeit und an der Ratte die Überlebensquote nach Verabreichung einer Dicumarol-ähnlichen Verbindung in einem von A. STUDER in den medizinischen Laboratorien von F. Hoffmann-La Roche & Co. AG. entwickelten Test.

Die Vitamin-K-Präparate mit einer 3-ständigen Seitenkette von weniger als 8 C-Atomen zeigen keine Wirksamkeit. Die Methylverzweigung in der 3'-Stellung und die Doppelbindung in der 2',3'-Stellung der Seitenkette sind für die Wirksamkeit förderlich, aber nicht notwendig.

Von ausgeprägter Wirksamkeit sind Verbindungen, die im Aufbau der Seitenkette weitgehend mit dem Vitamin K₁ und dem Vitamin K₂ übereinstimmen. Das Vitamin K₁ selbst zeigt volle Wirksamkeit bei der Hypoprothrombinämie des Kaninchens und im Überlebenstest an der Ratte, unabhängig von der Art der verwendeten Dicumarol-artigen Verbindung.

Autoreferat

O. ISLER, H. GUTMANN und O. STRAUB (Basel), *Über substituierte Isonicotinylhydrazide*

Zur Untersuchung des Einflusses der Kernsubstitution auf die antituberkulöse Wirksamkeit des Isonicotinsäurehydrazids wurden etwa achtzig im Pyridinring durch funktionelle Gruppen oder durch Alkylreste substituierte Isonicotinsäurehydrazide und deren durch Substitution der Hydrazingruppe mit Alkyl, Alkyliden oder Acyl gewonnene Derivate synthetisiert. Die biologische Prüfung der Präparate erfolgte durch B. FUST, A. STUDER und E. BÖHNI nach der von diesen Autoren beschriebenen Methode¹ und ergab folgende Resultate:

1. Die Substitution des Pyridinringes des Isonicotinsäurehydrazids in 2- oder in 2- und 6-Stellung durch funktionelle Gruppen, wie Chlor, Hydroxyl, Amino, Alkoxy usw., bewirkt Verlust der antituberkulösen Aktivität.

2. Die Substitution des Pyridinringes mit Alkylgruppen bewirkt im allgemeinen Herabsetzung oder Verlust der Aktivität. Eine überraschende Ausnahme bildet die Substitution der 2-Stellung durch Methyl.

3. Die Substitution der Hydrazingruppe des 2-Methylisonicotinsäurehydrazids hat ähnliche Auswirkungen auf Toxizität und antituberkulöse Wirkung, wie sie in der Reihe des Isonicotinsäurehydrazids beobachtet worden sind.

Autoreferat

¹ B. FUST und A. STUDER, *Helv. Med. Acta* 18, 449 (1951); B. FUST, A. STUDER und E. BÖHNI, *Schweiz. Z. Tuberk.* 9, 226 (1952).

A. WETTSTEIN, R. NEHER, J. SCHMIDLIN und E. VISCHER (Basel), *Zur Chemie der Nebennierenrindenhormone*

Die Isolierung eines neuen, im Elektrolyt- und Wasserstoffwechsel höchst wirksamen Hormons aus Rindernebenieren in Gemeinschaftsarbeit mit Professor REICHSTEIN und Herrn von EUW (Universität Basel) sowie Drs. SIMPSON und TAIT (Middlesex Hospital, London) wird erwähnt¹.

Zur Gewinnung der im Kohlehydrat- und Proteinstoffwechsel wirksamsten Nebennierenrindenhormone mit 11 β -

Oxygruppe wurde eine sehr einfache Methode ausgearbeitet. Sie beruht auf einer direkten chemischen Umwandlung der Ketogruppe in 12-Stellung von Steroiden, wie sie in den von Gallensäuren abgeleiteten Ausgangsstoffen und in Sapogeninen vorliegt. Lediglich fünf Reaktionen sind notwendig, nämlich Bromierung in 11 α -Stellung, Reduktion mit Lithiumborhydrid zum 12 β -Oxy-11 α -bromid, Bildung eines 11 β ,12 β -Epoxys, Aufspaltung desselben mit Jodwasserstoffsäure zum 11 β -Oxy-12 α -jodid und Reduktion des letztern mit RANEY-Nickel. Alle Stufen verliefen am Modell des Hecogenins mit ausgezeichneten Ausbeuten. Die Reaktionsfolge gestattet auch, in einfacher Weise von 12-Keto-steroiden zu 11-Ketonen zu gelangen².

Bei Weiterverfolgung der Versuche zur mikrobiologischen Umwandlung von Steroiden ergab sich, daß Schimmelpilze der Gattung *Fusarium* die Fähigkeit besitzen, Progesteron, Pregnenolon, 11-Desoxy-corticosteron, Androstendion u.a. mit sehr guter Ausbeute in $\Delta^{1,4}$ -Androstadien-3,17-dion (I) überzuführen. Bei längerer Inkubation entsteht eine neue Verbindung mit zusätzlicher Sauerstofffunktion. Geht man von einem entsprechenden gesättigten 3-Keton aus, so erfolgt zwar rascher Abbau der Seitenkette, aber nur sehr langsame Einführung von Doppelbindungen. Das am leichtesten zugängliche Steroidhormon Progesteron kann also, statt chemisch durch eine Vielzahl von Reaktionen, enzymatisch in nur einer Operation in der Seitenkette abgebaut und zugleich im Ring A dehydriert werden. I läßt sich bekanntlich durch Aromatisierung nach INHOFFEN wiederum in nur einer Reaktion zum Follikelhormon Östron umwandeln, das damit auf einem neuen, äußerst einfachen Wege gewonnen wird³.

Autoreferat

¹ Vgl. *Experientia*, Fasc. 9 (1953), im Druck.

² Vgl. *Helv. Chim. Acta*, Fasc. 6 (1953), im Druck.

³ Vgl. *Experientia*, Fasc. 10 (1953).

A. MARXER (Basel), *Aminoacetonitrile*

1. Aminoacetonitrile, deren Aminostickstoff Teil eines heterozyklischen Ringes ist, können unter besonderen Bedingungen so reduziert werden, daß Diäthylentriamine die Hauptprodukte sind.

2. Die Einführung der Acetonitrilgruppe setzt die Basizität der Aminogruppe um mehr als 6 Zehnerpotenzen herab. Der Mechanismus wird diskutiert und die Entstehung eines Zwitterions wahrscheinlich gemacht.

3. Primäre und sekundäre aromatische Amine lassen sich im allgemeinen leicht in Acetonitrile überführen. Eine Ausnahme bilden 2,5- und 2,4-Dichloraniline, die Methylendioxydichloraniline liefern.

Autoreferat

H. UEBERWASSER, P. WIELAND, G. ANNER und K. MIESCHER (Basel), *Die Totalsynthese von D-homo-Steroiden*

Das aus Methylcyclohexandion und 1-Carboethoxy-6-chlorhexan-4-on bzw. dem entsprechenden Vinylketon in acht Verfahrensstufen erhältliche $\Delta^{8,14}$ -1,7-Dioxo-8,11-dimethyldodecahydro-phenanthren vom Smp. 135,5 bis 136,5 °C ließ sich durch Umsetzung mit Methylvinylketon in Gegenwart von Natriumäthylat bei tiefer Temperatur und anschließende Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten tetrazyklischen Aldolgemisch auf einfache Weise in die beiden isomeren d,l- Δ^4 ; Δ^{11} -3,17a-Dioxo-D-homo-androstadiene vom Smp. 201–202 °C bzw. 151,5 bis 153 °C überführen. Durch Eliminierung der Doppelbindungen im Diketon vom Smp. 201–202 °C gelangte man zum d,l-3,17a-Dioxo-D-homo-androstan vom Smp. 205–208 °C und zum d,l-3,17a-Dioxo-D-homo-testan vom Smp. 174,5 bis 175,5 °C. d,l-3,17a-Dioxo-D-homo-androstan erwies sich erwartungsgemäß im Kapaunen-Test als halb so wirksam wie das bekannte, aus natürlichen Steroiden zugängliche 3,17a-Dioxo-D-homo-androstan. Autoreferat

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

73. Generalversammlung, 4. September 1953
in BaselS. Exz. J. W. BEYEN (Außenminister der Niederlande), *Bestrebungen für den politischen und wirtschaftlichen Zusammenschluß Europas*

Die europäische Zusammenarbeit befindet sich am Scheidewege. Die Völker des Westens werden eine Wahl treffen müssen über die Richtung, in der sich ihr gemeinsames Streben zur Erhaltung ihrer Lebensart bewegen und es ist wohl keine Frage, daß diese Wahl die Zukunft Europas auf sehr lange Zeit bestimmten wird.

Eine positive Zusammenarbeit kann nur erreicht werden, wenn das Bestreben getragen wird durch das Bewußtsein, daß die Zusammenarbeit notwendig ist für die Erhaltung der heiligsten Güter und nicht nur durch die Angst vor einer direkten Gefahr. Die Zusammenarbeit selber kann dieses Bewußtsein zur Entwicklung bringen. Aber nur, wenn diese Entwicklung einen solchen Grad der Zusammengehörigkeit erreicht, daß eine gemeinsame Verantwortlichkeit für das gemeinsame Ziel empfunden wird.

Auf zwei Gebieten gibt es Probleme, die in der heutigen Welt nicht mehr im Rahmen der Einzelstaaten, ob sie groß oder klein sind, gelöst werden können: auf dem Gebiete der militärischen Verteidigung und auf dem der wirtschaftlichen Entwicklung. Die Erfüllung der nationalen Aufgabe auf wirtschaftlichem Gebiete, d.h. der Aufgabe, einem vollbeschäftigten Produktionsapparat eine ständige Steigerung der Produktion zu sichern, ist im Rahmen des nationalen Marktes nicht dauerhaft zu lösen. Der Umfang der nicht mehr national lösbaren Aufgabe bestimmt das Ausmaß, in dem Verantwortung und Befugnisse übertragen werden müssen. Die Bereitschaft zur Übertragung solcher Verantwortung und solcher Befugnisse ist aber bedingt von der wenigstens potenziell vorhandenen Solidarität. Es ist diese Zusammengehörigkeit, die nicht nur die Erfolgsmöglichkeit und die Dauerhaftigkeit der Zusammenarbeit bedingt, sie ist auch ausschlaggebend für die Formen, in welchen eine Übertragung von Verantwortung und Befugnissen stattfinden kann und muß.

Das nun ist gerade die Schwierigkeit bei der Lösung des Problems der europäischen Zusammenarbeit, daß die Zusammengehörigkeit zwar groß ist und von kulturellen und historischen Faktoren aus ältester Zeit getragen wird, daß aber das Bewußtsein dieser Zusammengehörigkeit von endlosen und rezenten Bruderkriegen getrübt und, in der letzten Zeit, meistens von negativen Impulsen stimuliert wurde. Gerade das schafft die Notwendigkeit einer intensiveren formellen Bindung, die dazu geeignet sein soll, das Bewußtsein der an und für sich bestehenden Zusammengehörigkeit zu wecken. Die stärkere formelle Bindung ist aber nicht für alle europäischen Länder annehmbar.

Hier, meine Schweizer Freunde, trennen sich unsere Wege. Nicht weil wir anderen Zielen nachstreben, nicht weil wir über die Notwendigkeit einer europäischen Zusammenarbeit uneinig sind, nicht weil wir eine andere Einsicht haben über die Aufgabe zur Verteidigung der Zukunft Europas. Sondern weil die geographische Lage und das jüngste Schicksal die «Lage Landen bi der See» vor eine Wahl stellt, die für das Land der Berge noch nicht so klar gestellt worden ist.

Wir wissen, daß die Übertragung einer Verantwortung, die Übertragung von Befugnissen, auch auf wirtschaftlichem Gebiete, eine politische Tat ist. Wir fürchten nicht, uns zu beteiligen an dem, was man eine europäische politische Gemeinschaft nennt. Aber wir glauben nur an überstaatliche Befugnisse, wenn sie einer überstaatlichen Verantwortung entsprechen, und nur an die Möglichkeit einer überstaatlichen Verantwortung, soweit sie durch zwischenstaatliche Zusammengehörigkeit getragen wird. Wir erkennen die große Bedeutung

eines übernationalen, demokratisch gewählten Parlamentes, das für die Exekutive der übernationalen Gemeinschaft verantwortlich ist. Nur dadurch kann das Prinzip einer gemeinsamen Verantwortung für gemeinsame Interessen zur Geltung kommen. Aber wir glauben an die Möglichkeit zur Entwicklung des dazu erforderlichen Zusammengehörigkeitsbewußtseins nur, wenn greifbare Aufgaben zur Erfüllung übertragen werden. Und diese Aufgaben liegen an erster Stelle auf dem Gebiete der wirtschaftlichen Einigung Europas, ohne die weder eine gemeinsame Verteidigung noch eine selbständige, konkurrenzfähige, die modernen technischen Mittel ausnützende Produktivität erreichbar ist – eine Produktivität, die ihrerseits wieder die notwendige Grundlage ist für ein gesundes, blühendes, schöpferisches europäisches Leben.

F. HERZOG

Auszug aus der Präsidialadresse von Dr. A. Wilhelm

Die Befriedigung und der Stolz über das in unserem Lande Erreichte berechtigen uns nicht, die Hände in den Schoß zu legen. Es gehört zu den Prärogativen des Präsidenten einer schweizerischen Wirtschaftsgruppe, auch die Wünsche zur Kenntnis zu bringen, die der Unterstützung durch unsere Behörden würdig sind.

Wir fassen sie in drei Postulaten zusammen:

Das erste Postulat richtet sich an den Gesetzgeber. Wie in keinem zweiten Land auf der Welt ist unsere Wirtschaft vom Schicksal des Auslandes abhängig. Gesetzgeberische Maßnahmen auf wirtschaftlicher Ebene haben deshalb bei uns einen wesentlich geringeren Wirkungsgrad als in Ländern, die über einen großen Inlandsmarkt verfügen. Wir unterstützen deshalb aufs wärmste den Mahnruf im Jahresbericht der Basler Handelskammer, der Exuberanz unserer Legislatoren einen Riegel zu schieben. «Le premier devoir du législateur est de supprimer les lois inutiles», verkündeten die Physiokraten. Wir aber laufen Gefahr, die hohe Funktion des *législateur* zu vergessen. Der *Legislator*, d.h. der Träger des Gesetzes, sinkt herab zum *Legisfactor*, zum Gesetzesmacher.

Die Aufhebung der Preiskontrolle in den USA, die Rückgängigmachung der Nationalisierung der englischen Stahlindustrie, die Bemühungen um die weitere Liberalisierung des Warenverkehrs in der Europäischen Zahlungsunion, die Anstrengungen für die Rückkehr zur Konvertibilität der Währungen stehen in einem allzu schroffen Gegensatz zur Gesetzesplethora, zu den parlamentarischen Motionen und zur Praxis auf dem Gebiete der eidgenössischen Preis- und Finanzkontrolle, der Krisenbekämpfung und Arbeitsbeschaffung, der Kartellüberwachung, der Sicherstellung und der vorsorglichen Maßnahmen unserer Wirtschaft für alle kommenden Konstellationen der konjunkturellen Entwicklung. Wir verdanken unsere Prosperität der raschen Anpassungsfähigkeit an die in stetem Umbruch befindliche Außenwelt. Wohl in keinem Land besitzen die staatlichen Verwaltungsorgane, die Industriellen, Bankiers und Handelsleute ein höheres Verantwortungsbewußtsein als gerade bei uns. Diese Gewißheit sollte uns davor schützen, die Bewegungsfreiheit auf so vielen Einzelsektoren durch Sondergesetze zu unterbinden. Wir berauben dadurch das innere Gefüge unserer Wirtschaft der Kommunikationsfähigkeit zum Ausland und untergraben die Schlagfertigkeit unserer Industrien im internationalen Konkurrenzkampf.

Das zweite Postulat betrifft die Wirtschaft. Die Welt der Chemie ist keine solche der Friedenschalmeien, sie ist eine solche des Kampfes. Von Jahr zu Jahr mehren sich die neuen Rohmaterialien, die neuen Energiequellen, die neuen Synthesen und die neuen technischen Verfahren, die die vorzeitige Veraltung der bestehenden chemischen Fabriken beschleunigen.

Die Entwicklung beschränkt sich nicht etwa auf Amerika. Die ausgedehnte Verwertung der Methangasquellen in Italien, der Bau immer neuer Raffinerie- und Cracking-Anlagen und da-

mit das weitere Vordringen der Petrochemie in allen scenahen europäischen Ländern, Atom-Piles überall, neuestens in Indien, reden eine zu deutliche Sprache.

Aber auch die Schweiz ist am Universalisierungsprozeß der Chemie in einer für ihre Lage und für ihr internationales Prestige bezeichnenden Weise beteiligt.

Große ausländische Gesellschaften europäischen und überseeischen Ursprungs haben bei uns ihre Vertretungen oder gar ihre Hauptquartiere errichtet, um Schulung, Wissenschaft, Produktion und Marktgestaltung zu beobachten. Batelle, das bekannte amerikanische Institut für industrielle Beratung, hat diesen Frühling in Genf den Grundstein zur Errichtung eines modernen Forschungs- und Applikationslaboratoriums gelegt. Der «Conseil Européen de Recherches Nucléaires» auserwählte im Oktober 1952 unter den Auspizien der Unesco die Stadt Genf zum Sitz des Internationalen kernphysikalischen Instituts. Zehn Länder haben ihre Mitarbeit zugesagt und zwei weitere haben sich in Aussicht gestellt. Genf wird damit zum modernsten Forschungszentrum der Kernphysik auf europäischem Boden.

Wir begrüßen diese Entwicklung. Wohl erhöht sie den Wettbewerb auf wissenschaftlichem und indirekt auch auf industriellem Gebiet. Aber auf der andern Seite schafft sie neue, wertvolle persönliche Kontakte, bewirkt Ideen- und Verfahrensaustausch und belebt die eigenen Initiativkräfte.

Freilich zwingt uns diese gesteigerte Aktivität des Auslandes die der Schweiz eigenen positiven Faktoren mit besonderer Verve gegen alle äußeren und inneren Widerstände zu verteidigen.

Infolge der Weltoffenheit unseres Landes und dank der glücklichen Führung unserer Handels- und Währungspolitik vermochten wir unseren Export wie auch die Versorgung mit Rohmaterialien, Zwischenprodukten und industriellen Ausrüstungsgegenständen in den letzten Jahrzehnten besonders günstig zu gestalten.

Wir danken dafür besonders unserer Handelsabteilung und ihrem hervorragenden, unter uns weilenden Exponenten, Herrn Minister HOTZ, sodann dem Vorort und seinem ebenso bewährten wie nimmermüden Delegierten, Dr. HOMBERGER, die mit größtem Feingefühl und außerordentlichem Geschick die Schweiz zum gesuchtesten und zugleich gefürchtetsten Gegner unter den internationalen Handelspartnern entwickelt haben.

Die Vertragstreue wird dabei der solideste Grundpfeiler einer jeden europäischen Zusammenarbeit darstellen. Wir betrachten sie als das kostbarste Vermächtnis unserer Väter; wir wollen sie hüten wie einen Gral; wir wollen sie auch auf die Jungen übertragen, die wagemutig, tatkräftig und hingabebereit unser Erbe übernehmen werden.

Die schwerste Aufgabe für die verantwortlichen Organe unseres Landes besteht in der Auswahl jener lebenswichtigen Sektoren, die eines besonderen Schutzes bedürfen. Sie müssen in einer vernünftigen Beziehung zu den Wirtschaftszweigen stehen, die dem rücksichtslosen internationalen Wettbewerb ausgesetzt sind und die doch in letzter Analyse das cherne Fundament für die Gesundheit unserer Wirtschaft darstellen. Wir zollen allen jenen unserer Mitglieder der chemischen Branche besondere Anerkennung, die im Laufe der diesjährigen Vorbereitungsarbeiten für den neuen Zolltarif ihre Wünsche nach höheren Zollsätzen im Interesse einer liberalen Führung unserer Außenhandelspolitik modifiziert und zum Teil wesentlich herabgesetzt haben.

Zum Zwecke der Aufrechterhaltung einer möglichst wirtschaftlichen Warenversorgung widerholen wir nun aber einmal mehr den bisher leider ungehört verhallten Appell, den gesetzmäßigen Zustand eines gegenüber dem Ausland konkurrenzfähigen Lieferpreises für Industriesprit herzustellen.

Gleichzeitig möchten wir unsere Behörden wie auch die Öffentlichkeit ernstlich davor warnen, die ungenügende Kontrolle über das Emser Treibstoffwerk und seine weitere Expansion zu dulden.

Die Sorgen, welche allen verantwortungsbewußten Kreisen durch Ems verursacht werden, sind letzten Endes darauf zurückzuführen, daß die Treibstoffanlage im Laufe der Jahre auf annähernd das Doppelte der ursprünglich vorgesehenen Kapazität von 10000 Tonnen jährlich entwickelt worden ist. Der Expansionswille des Werkes ist aber noch keineswegs gestillt.

Die Größenordnung der Aggregate für die Ausgangsprodukte widerspricht einer sparsamen Betreuung öffentlicher Mittel. So wurde eine Schwefelsäureanlage errichtet, obwohl die bisherigen im Inland gelegenen Lieferquellen quantitativ und qualitativ absolut ausreichend und kostenmäßig günstiger gelegen sind.

Die Frage, wie das Emser Werk aus versorgungs- und wehrwirtschaftlichen Gründen künftig zu behandeln ist, haben nicht wir zu beurteilen. An uns aber ist es, mit Entschiedenheit dagegen Stellung zu nehmen, daß durch die Zuwendung öffentlicher Mittel an das Emser Unternehmen die Wettbewerbsbedingungen zum Nachteil der Industrien verfälscht werden, die seit Jahr und Tag auf rein privatwirtschaftlicher Basis arbeiten.

Konstruktive Vorschläge für die weitere Gestaltung des Emser Werkes von der Privatindustrie zu erwarten ist so lange aussichtslos, als der Wortlaut der grundlegenden Verträge und der Begutachtung über den gegenwärtigen Zustand des Werkes sowie über seine Entwicklungsmöglichkeiten dem Blick der Fachleute und der Kritik entzogen bleiben.

Es ist die der publizistischen Verteidigung des Emser Werkes zugrundeliegende Denkweise, die uns vor allen Dingen bedrückt. Die Meinung, der schweizerische Abnehmer könne sich den Luxus zusätzlicher Opfer in einer steigenden Anzahl von Sektoren ungestraft leisten, wird *a priori* als unangefochten hingestellt. Dabei vergißt man, daß der Luxus rascher Schule macht als die Sparsamkeit. Was einem Kanton zugestanden wird, kann in einer Demokratie den übrigen vierundzwanzig Kantonen auf die Dauer nicht vorenthalten werden, besonders dann nicht, wenn die Exekutivorgane solcher Produktionsgesellschaften vorzugsweise nach politischen und nicht in erster Linie nach fachlichen Gesichtspunkten bestellt werden. Die Politisierung der Wirtschaft ist ihr Untergang. Frankreich erteilt uns heute in dieser Hinsicht eine eindruckliche Lektion. Davor wollen wir unser Land bewahren.

Das dritte Postulat handelt vom Menschen. Er steht im eigentlichen Mittelpunkt des chemischen Geschehens. Seine schöpferischen Qualitäten entscheiden über das Schicksal dieser Industrie. Er leitet die Fabrik, er gibt der Universität und dem Forschungsinstitut das Gepräge. Und Fabrik und Forschung, sie haben sich wahrlich grundlegend geändert.

Das chemische Werk ist nicht mehr nur die Stätte einer Summe von Einzelfabrikationen; es integriert sich mehr und mehr zu einem Kreislaufsystem, ähnlich dem Kreislauf des organischen Körpers, der kontinuierlich funktioniert, jedes Glied in engster Abhängigkeit zu allen übrigen Gliedern, automatisch kontrolliert und gesteuert.

Die chemische und die physikalische Forschung beschränken sich in ihrem Betätigungsbereich nicht mehr auf ein Vielerlei von nur lose zusammenhängenden Arbeitsgebieten. Sie haben sich in der Richtung der Aufdeckung subtilster Zusammenhänge der Natur gewaltig vertieft. Was die Materie im Innersten zusammenhält, was und wie sie wandelbar gestaltet wird, wie man ihr in beinahe dämonischer Weise ihre gewaltigen Energien entreißt: das sind die Probleme der Jetztzeit und diejenigen der Zukunft.

Eines ist gewiß: Wir müssen unsere Jugend auf die Meisterung dieser Aufgaben vorbereiten. Behörden und Privatwirtschaft müssen in gemeinsamer Anstrengung die Kader heranziehen, die mit dem Instrumentarium der Zukunft in kompetenter Weise umzugehen wissen.

Wir laufen heute Gefahr, junge schweizerische Forscher in namhafter Zahl zu verlieren, wenn wir nicht dafür Sorge tragen, daß auch bei uns eine Atom-Pile-Anlage in Betrieb gesetzt wird, die es unserem wissenschaftlichen Nachwuchs erlaubt, seine

Ausbildung und seinen Forschungsdrang im Inland zu befriedigen. Die Errichtung eines Atomofens wird gleichzeitig die umfangreichen Vorarbeiten der Industriekommission für Atomenergie befruchten und die industriellen Anstrengungen zur Herstellung des schweren Wassers, der Werkstoffe, der Apparate und des chemischen Zubehörs für den Betrieb der Piles verdoppeln.

Daneben darf aber auch die Ausbildung derjenigen Physiker nicht vernachlässigt werden, deren Domäne die Festkörper, die Moleküle und die Molekülstruktur bilden. Sie vertreten die industriennahe Physik, die heute auch in schweizerischen chemischen und metallurgischen Betrieben schon zahlreiche Probleme löst, denen nur mit mechanischen, thermischen, elektrischen und optischen Messungen und Berechnungen beizukommen ist. Aus den Kreisen dieser Chemiker rekrutieren sich die Kandidaten, an die in einem vor nicht allzu langer Zeit in der «Neuen Zürcher Zeitung» erschienenen Inserat appelliert wurde, das folgendermaßen lautete: «Gesucht werden *non-nuclear physicists*», d. h. also solche Physiker, die sich der fast unwiderstehlichen Anziehungskraft der Atomzertrümmerung bis jetzt standhaft widersetzt haben.

Die Eidgenossenschaft hat im vergangenen Jahr durch Bundesbeschluss vom 21. März 1952 für die Grundlagenforschung feste, bis zu vier Millionen Franken jährlich steigende Beiträge in den Etat aufgenommen. Kaum beschlossen, soll der Finanzierungsmodus auf Grund der Sparbotschaft vom 19. Mai 1953 abgeändert werden. Die im Kalenderjahr nicht beanspruchten Mittel sollen verfallen. Die Sparabsicht wird dadurch in ihr Gegenteil verwandelt. Statt Problemstellungen und Forschungsprogramme organisch heranreifen zu lassen und für deren Lösung im geeigneten Moment größere, durch Reservestellung angesammelte Mittel einzusetzen, wird der Nationale Forschungsrat für seine zuwartende Besonnenheit bestraft. Die *efficiency* der unter der kompetenten Leitung von Professor VON MURALT aufgestellten Forschungspläne wird dadurch ernstlich gefährdet. Das ist nicht zu verantworten, handelt es sich heute doch darum, unserem Lande seine führende Stellung in der Forschung für eine entscheidende Zukunftsphase zu sichern. E. HENZOG

Jahresbericht 1952/53 der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie

Der Jahresbericht über das Stipendienjahr 1952/53 kann mit der Feststellung beginnen, daß die Stiftung in durchaus normaler Weise ihren Aufgaben nachkommen konnte. Im Wintersemester 1952/53 hat sie 15 Stipendiaten unterstützt, von denen 10 in den USA, 3 in der Schweiz und je einer in Italien und in England arbeiteten. Im Sommersemester 1953 betrug die Zahl der Stipendiaten 14, von denen sich 9 in den USA, 3 in der Schweiz und je einer in Italien und England aufhielten. Somit verbrachten etwa zwei Drittel der unterstützten Chemiker ihren Studienaufenthalt in den Vereinigten Staaten.

Die im Ausland tätigen Stipendiaten sind, soweit sie nicht die akademische Laufbahn einzuschlagen beabsichtigen, insofern etwas benachteiligt, als es ihnen in der Regel kaum möglich sein wird, von ihrem auswärtigen Aufenthaltsort aus eine Anstellung in der Schweiz zu suchen, die sie nach Beendigung ihres Stipendienaufenthaltes sogleich antreten könnten. Sie sind ja auch durch die Statuten unserer Stiftung verpflichtet, während ihrer Stipendienzeit keine Bindungen mit der Industrie einzugehen. Um diese Nachteile für die Auslandsaufenthalter zu kompensieren, hat der Vorstand der Stiftung in der Herbstsitzung 1952 beschlossen, das Stipendium solcher Auslandsstipendiaten auf Antrag des Paten nach der Rückkehr des Stipendiaten noch um drei Monate zu verlängern, um dem Stipendiaten Gelegenheit zu geben, während seiner wissenschaftlichen Tätigkeit in der Schweiz eine geeignete Stelle zu suchen.

Im Frühjahr 1953 ging die vierte Amtsperiode des Stiftungsrates und die zweite Amtszeit des Vorstandes der Stiftung zu

Ende. Mit Ausnahme von Herrn Dr. LÜSCHER (Lonza) haben sich erfreulicherweise alle Stiftungsratsmitglieder zu einer Wiederwahl zur Verfügung gestellt und sind von ihren Firmen bzw. Hochschulen für eine neue Amtsperiode delegiert worden. Anstelle von Herrn Dr. LÜSCHER, dem ich auch an dieser Stelle für seine Tätigkeit im Stiftungsrat meinen besten Dank aussprechen möchte, tritt Herr Dr. E. STIRNEMANN (Lonza). Auch die bisherigen Vorstandsmitglieder hatten sich bereit erklärt, sich für eine weitere Amtsperiode von vier Jahren zur Verfügung zu stellen. Der Vorstand wurde daher in der bisherigen Zusammensetzung in der Versammlung des Stiftungsrates im Frühjahr 1953 neu gewählt. Es ist mir ein Bedürfnis, den Mitgliedern des Vorstandes für ihre im Interesse der Stiftung geleistete Arbeit auch an dieser Stelle aufs beste zu danken.

Die Kontrollstelle wurde bestellt mit Herrn Dir. U. SIENEN (bisher) und Herrn Dr. Ch. BARBELET (neu). Herrn Dr. L. STRÄULI, der während mehrerer Jahre die Rechnungskontrolle ausübte, danke ich für die der Stiftung gewährte Hilfe verbindlichst.

Die Stiftung hat in den vergangenen acht Jahren ihres Bestehens 67 Stipendiaten unterstützt, viele während zwei Jahren, einige sogar länger. Die Zahl der in den einzelnen Jahren unterstützten Stipendiaten bewegte sich meistens um 14–15; im kommenden Jahre dürfte sie erstmals kleiner sein, da nur wenige neue Stipendiengesuche einliefen. Ein Grund für diese Abnahme der Gesuche läßt sich zurzeit nicht feststellen.

Der Vorstand der Stiftung hat den Stiftern und Donatoren zu Beginn des Berichtsjahres eine Statutenänderung von Artikel 8, Absatz 2, der Stiftungsstatuten beantragt, und zwar in dem Sinne, daß die neue Fassung von Artikel 8, Alinea 2, lauten würde: «Wiederwahl der Vorstandsmitglieder ist zulässig» (anstelle des früheren Textes: «Für die Vertreter der Stifter und Donatoren wird die Amtsdauer auf zwei Wahlperioden beschränkt»). Die Beschränkung der Amtsdauer der Vertreter der Stifter und Donatoren auf zwei Amtsperioden war seinerzeit festgesetzt worden, um einen gewissen Turnus in der Zusammensetzung des Vorstandes zu ermöglichen. In den verflossenen acht Jahren, seit denen die Stiftung besteht, zeigte sich aber, daß ein genügender Wechsel in der Vertretung der Stifter und Donatoren im Vorstand auf natürlichem Wege erfolgte. Von den im Anfang als Vertreter der Stifter dem Vorstand angehörenden fünf Herren sind im Laufe der zwei Amtsperioden drei auf eigenen Wunsch ausgeschieden und ersetzt worden. Einer der Erbsatzmänner ist inzwischen bereits wieder zurückgetreten und hat einen Nachfolger erhalten. Die Vertretung der Stifterfirmen im Vorstand unterliegt demnach einem ziemlich raschen natürlichen Wechsel. Wenn dies auch insofern erfreulich ist, als dadurch zahlreiche Vertreter von Stiftern Einsicht in die Arbeit der Stiftung gewinnen, so ist es andererseits auch wünschenswert, daß die Erfahrungen der länger dem Vorstand angehörenden Herren der Stiftung weiterhin zugute kommen. Ein langjähriges Vorstandsmitglied ist natürlich besonders befähigt, die eingegangenen Gesuche gegeneinander abzuwägen und richtig zu beurteilen.

Alle Stifter und Donatoren erklärten sich auf die Anfrage des Vorstandes auf schriftlichem Wege mit der erwähnten Statutenänderung einverstanden und das Eidgenössische Departement des Innern hat nachträglich dieser Änderung ebenfalls zugestimmt. Von zwei Firmen wurde gleichzeitig die Hoffnung ausgesprochen, daß sich ein gewisser Turnus im Vorstand auch weiterhin ergeben werde.

Die Jahresrechnung, abgeschlossen auf den 31. Dezember 1952, wies neben dem Stiftungskapital von Fr. 170 000.– einen Stipendien- und Betriebsfonds von Fr. 459 754.30 sowie einen Delhibitorbetrag von Fr. 36 000.– auf. Die Einnahmen betrugen pro 1952 Fr. 109 443.10, die Ausgaben (Stipendien und Spesen) Fr. 95 101.20, wobei die gesamten Spesen nur etwa 3 % der Ausgaben ausmachen. Das gesamte Stiftungsvermögen betrug am Ende des Jahres 1952 Fr. 665 754.30. Dem Einnahmenüberschuß im Stipendien- und Betriebsfonds von Fr. 14 341.90 steht

eine Abnahme der Debitoren (zugesagte, aber noch nicht einbezahlte Firmenbeiträge) von Fr. 69 000.— gegenüber, so daß sich das Stiftungskapital im Jahre 1952 um insgesamt Fr. 54 658.10 vermindert hat.

Zum Schluß möchte ich allen Stifterfirmen, die auch im vergangenen Jahre durch ihre Beiträge die Stiftung in den Stand setzten, ihre Aufgabe zu erfüllen, für ihre Zuwendungen meinen herzlichen Dank aussprechen. Zu Dank verpflichtet sind vor allem auch die Stipendiaten und im weiteren die schweizerischen Hochschulen und die wissenschaftliche Forschung, in deren Interessen die Stiftung arbeitet. Ich bitte die Stifter und Donatoren, unserer Stiftung auch fernerhin ihr Wohlwollen zu erhalten.

P. KARRER

Internationales Kälteinstitut

Arbeitstagungen der III., IV. und V. Kommission

Das Internationale Kälteinstitut in Paris hat durch seine neue Direktion, Ing. CH. DAVID, eine ganz beträchtliche Reaktivierung erfahren. Nachdem bereits der Internationale Kongreß in London im Jahre 1951 einen sehr erfolgreichen Verlauf genommen hatte, ist das Institut dazu übergegangen, die einzelnen Kommissionen periodisch zu Arbeitstagungen zu besammeln.

In Mons (Belgien) tagte in der Zeit vom 14. bis 16. April 1953 außer der Kommission V (Kühlhäuser und Eisfabriken) auch noch die Kommission III (Kälteerzeugung). Es fanden sich fast hundert Vertreter aus vierzehn Nationen ein, um an den Beratungen teilzunehmen.

Die Schweiz war durch drei Delegierte vertreten.

Prof. Dr. Ing. Dr. h. c. R. PLANK, Direktor des Kältetechnischen Institutes der Technischen Hochschule Karlsruhe, hielt an einer gemeinsamen Eröffnungssitzung einen Vortrag in französischer Sprache über die Notwendigkeit und die Vorteile einer internationalen Zusammenarbeit in der Kältetechnik. Er führte aus, daß der technische Fortschritt nicht an Landesgrenzen gebunden ist und daß es die große Aufgabe des heutigen Europas sei, die unterschiedlichen spezifischen Veranlagungen und Begabungen der Völker im Sinne einer fruchtbaren Ergänzung auszuwerten.

In einem zweiten Vortrag sprach Dr. J. C. FIDLER (Ditton Laboratorium, East Malling, England) über die Praxis der Kallagerung von Lebensmitteln in England, wobei er einen Überblick gab über die Kühl- und Gefrierlagerung von Fleisch, Eiern, Fischen und Obst. In England darf eine Ware als «schnellgefroren» bezeichnet werden, wenn die Temperaturabsenkung von 0 auf -5°C , im Kern gemessen, nicht länger als zwei Stunden dauert und wenn sie anschließend bei mindestens -13°C gelagert wird. Bei Äpfeln hat sich die Gaslagerung bei $+3^{\circ}\text{C}$ eingebürgert, denn die englischen Apfelsorten Jonathan, Delicious und Cox Orange Pippin vertragen keine tieferen Temperaturen. Das Thema der Gaslagerung ist dann noch ganz besonders ausführlich behandelt worden. Dr. J. C. FIDLER, Präsident der IV. Kommission, die nachher in Wageningen tagte, kam auch in Mons schon auf die Vorkühlung von Früchten vor dem Verladen zu sprechen, ein Thema, das dann in Holland noch eingehend zur Sprache kam.

Besonders interessieren dürften folgende Berichte in der Kommission V, deren Präsident L. FONTANEL (Ehren-Generaldirektor der Entrepôts Frigorifiques Lyonnais) ist:

G. PERTICARÀ (Direktor der Stazione frigorifera ortofruticola, Padua), *Vorkühlung und Kühltransporte von Obst*, behandelte in einem sehr ausführlichen Referat das Gesamtproblem der italienischen Obst- und Gemüskultur sowie den Versand aus den verschiedenen Produktionszentren nach den in- und ausländischen Konsumgebieten. In Italien haben die landwirtschaftlichen Genossenschaften sich der Aufgabe angenommen, bestehende Einrichtungen für die Vorkühlung von Obst vor dem Verladen zu vergrößern und neue Einrichtungen an günstig gelegenen Plätzen zu schaffen.

J. VAN SNICK (Direktor der Entrepôts Frigorifiques Maritimes Refribel, Antwerpen), *Die Austrocknung von Gefrierfleisch*. Nach seinen Erfahrungen ist der Gewichtsverlust beim Einfrieren und Lagern des Fleisches während mehrerer Monate etwa 0,8 bis 1 %, wenn sorgfältig gearbeitet wird. Als beste Lagertemperatur empfiehlt er -14°C .

P. JACOBS (Belgien), *Neue Methoden zur Fernmessung der Luftfeuchtigkeit*.

L. VERHAEGEN (Belgien), *Studie über die Austrocknung tiefgefrorener Lebensmittel in Abhängigkeit von der Verpackungsart*.

L. FONTANEL (Frankreich), *Luftreinigung, Desinfektion und Geruchsbeseitigung in Kühlräumen*.

E. BAUMGARTNER (Schweiz), *Anlage- und Betriebskosten für die Erzeugung von Wassereis in Form von Kleins und in Form von Blöcken*.

Die Tagung in Mons schloß mit einer Exkursion, u. a. zur Besichtigung von Anlagen zur Luftverflüssigung, usw.

Die Kommission IV, welche vornehmlich die Theorie und Praxis der Anwendung der Kälte für die Konservierung von Lebensmitteln und landwirtschaftlichen Produkten behandelt, tagte im «Institut voor Bewaring en Verwerking van Tuinbouwproducten» (I. B. V. T.) in Wageningen. Außer den Kommissionsmitgliedern war ein weiterer Kreis von Fachleuten eingeladen worden, so daß dreißig bis vierzig Personen aus zwölf verschiedenen Ländern (erstmalig war auch Spanien wieder vertreten) anwesend waren. Die Schweiz war durch eine Zweierdelegation vertreten.

Das I. B. V. T. ist nur eines der etwa fünfundvierzig großen Institute und Anstalten für landwirtschaftliche Forschung und Versuchstätigkeit, die in Wageningen massiert sind. Wageningen wird als «Centre agronomique des Pays-Bas» bezeichnet und hat wahrscheinlich das größte Verdienst daran, daß Holland mit Recht den Namen «Garten Europas» erhalten hat. Das I. B. V. T. wurde 1949–1951 neu errichtet und verfügt über sehr geräumige Lokale mit Versuchslaboratorien für analytisch-chemische, biologische und mikrobiologische Arbeiten sowie die Kontrollstelle der Konfitürenindustrie. Eine zweite Abteilung befaßt sich mit allen Fragen der Lagerung von Obst und Blumen, der Gaslagerung, der Luftkonditionierung in Lagerräumen, Fragen der Betriebsökonomie der Kühlagerung und der Kühlagerkrankheiten. Eine dritte Abteilung arbeitet über Wärmekonservierung, Tiefgefrieren, Trocknen, Konfitürenherstellung, Bereitung von Fruchtgetränken, Eiscreme- und Pektinbereitung. Die Betriebskosten für das mit total sechzig Personen arbeitende Institut werden zu 80 % vom Staat und zu 20 % von den direkten Nutznießern (Produzenten und Konservindustrie) aufgebracht.

Erwähnt seien folgende Berichte an der Arbeitstagung:

Prof. E. BOTTINI (Italien), *Physiologische Schäden beim Lagern von Obst*.

Dr. J. KUPRIANOFF (Deutschland), *Die Verwendung von Ozon bei der Kühlagerung von Früchten*.

Dr. I. C. FIDLER (England), *Die Hautbräune von Äpfeln*.

Dr. G. BORGSTRÖM (Schweden) und Ing. J. B. VERLOT (Frankreich), *Die Vorkühlung von frischen Früchten*.

Ing. J. J. DOESBURG (Holland), *Der Einfluß des Reifegrades bei der Ernte auf die Lagerfähigkeit von Obst*.

Dr. H. W. DE JONG (Holland), Ing. R. THIÉVENOT (Frankreich) und W. G. BURTON (England), *Die Lagerung von Kartoffeln*.

Den Schluß der Arbeitstagung in Holland bildete der Besuch verschiedener «Veilings» (einer Art von Markthallen, in denen Produkte des Obst- und Gartenbaues öffentlich versteigert werden, ähnlich wie an den Auktionen in New York) und von Obstkühlhäusern in verschiedenen Landesgegenden. Der Besuch einer Schule für Obst- und Gartenbau zeigte, wie wissenschaftliche Erkenntnisse über Produktion, Schädlingsbekämpfung und Obstlagerung in die Praxis übertragen werden. Ein besonderer Meldedienst gibt den Produzenten die günstigsten Spritztermine bekannt. Große Anstrengungen werden gemacht,

um die alten Baumbestände zu eliminieren und auf geeigneten Böden durch Buschobstplantagen zu ersetzen. Die Kosten werden je zur Hälfte vom Staat bestritten, in der Weise, daß der Staat sich den Leistungen der Produzenten anpaßt.

E. BAUMGARTNER

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 17. Juni 1953

R. COCHILLI (Abbott Laboratories, Chicago), *The Antibiotic Decade*

Der Vortragende bezeichnet als *antibiotics* Substanzen, welche von einem Lebewesen erzeugt werden und die Eigenschaft haben, das Wachstum oder die Fortpflanzung eines anderen Lebewesens in hoher Verdünnung zu hemmen oder zu verhindern. Das erste in der Literatur erwähnte *antibiotic* war die Pyocynase von EMMERICH und LOW (1899) gegen Streptokokken. Es bewährte sich allerdings nicht.

Grundlegend waren die Penicillin-Veröffentlichungen von FLEMING (1929), doch hatten auch diese zunächst keine praktischen Konsequenzen wegen der geringen Konzentration der aktiven Substanz und ihrer geringen Beständigkeit.

1940 wurden die Untersuchungen wieder aufgenommen (CHAIN, FLOREY und Mitarbeiter in Oxford). Es wurden großzügige Laboratoriumsversuche zur Darstellung gemacht, die auch die Schwierigkeiten einer Herstellung in größeren Mengen zeigten. Einige klinische Versuche bewiesen andererseits die große therapeutische Bedeutung des Penicillins.

Da die pharmazeutische Industrie in England sich des Krieges wegen nicht mit einer so langwierigen und kostspieligen Ausarbeitung befassen konnte, wandte sich FLOREY nach Amerika. Hier wurde er an Dr. THOM vom Landwirtschaftsministerium verwiesen und von diesem an das «Northern Regional Research Laboratory» in Peoria (Illinois). Dieses Laboratorium war dem Landwirtschaftsministerium unterstellt und hatte die Aufgabe, für die Überschüsse des Weizen- und Maisbaues neue Anwendungsmöglichkeiten zu finden. Niemand konnte damals wissen, daß ein Abfallprodukt der Maisstärkefabrikation, das Einweichwasser (*corn steep liquor*), den Nährboden abgeben würde, der eine industrielle Darstellung des Penicillins wirtschaftlich tragbar machen sollte.

Die Gärungsabteilung des Laboratoriums in Peoria, der damals der Vortragende vorstand, zählte etwa zwanzig Mitarbeiter. Hier wurde A. J. MOYER mit den Penicillinversuchen betraut. Durch methodisches Weiterzüchten des aus England erhaltenen Materials gelang es ihm, die Ausbeute etwa auf das Zehnfache zu steigern. Sodann entdeckte er, daß das schon erwähnte Maisseinweichwasser das Wachstum auf eine unerklärliche Weise unterstützte, und schließlich zog er das Penicillium – statt wie bisher auf der Oberfläche des Nährbodens – in der Nährlösung suspendiert, wodurch auf einen Schlag eine ganz beträchtliche Steigerung der Ausbeute eintrat.

Mittlerweile hatte FLOREY eine Anzahl amerikanische pharmazeutische Fabriken für das Penicillin interessiert und war nach England zurückgekehrt. Von dort aus forderte er 1 kg Penicillin für klinische Versuche. Das wären 40 Millionen Einheiten, entsprechend 25 g reines Natriumbenzylpenicillin.

Am 17. Dezember 1941 tagte unter dem Vorsitz von Dr. A. N. RICHARDS das «Committee of Medical Research» in New York zur Prüfung der bis dahin erzielten Fortschritte. Die Vertreter der pharmazeutischen Industrie waren einhellig der Meinung, daß nach ihrer Erfahrung und den Mitteilungen der Engländer die Herstellung des angeforderten Kilogramms Penicillin praktisch unmöglich sei.

In diesem Moment verliest der Vortragende einen kurzen schriftlichen Bericht über MOYERS Versuche, die eine Steigerung der Penicillinausbeute auf das Zwanzigfache brachten. Darauf änderten die Industrievertreter ihre Meinung, und sie erklärten sich unter dem Vorbehalt, daß die Angaben des

Berichtes einer Nachprüfung standhielten, bereit, die Fabrikation aufzunehmen. Dies war nach Ansicht des Vortragenden die Geburtsstunde der Antibiotika-Industrie.

Bei der industriellen Herstellung von Antibiotika stellen sich folgende Hauptprobleme:

1. Reinerhaltung der Kultur während der ganzen Dauer des Gärungsprozesses.
2. Belüftung und Bewegung.
3. Ausreichende Kühlung.
4. Züchtung hochwertiger Pilzstämmen.

Bis 1943 wurde sämtliches Penicillin durch Oberflächenkulturen gewonnen, und zwar fast ausschließlich in liegenden Literflaschen, von denen jede mit 200 ml Substanz beschickt war. Um bei einer neun- bis zehntägigen Gärungsdauer täglich 50 000 Flaschen «ernten» zu können, waren 500 000 Flaschen in Betrieb. Dies erforderte einen Arbeitsaufwand, der sich nur durch die dringenden Bedürfnisse der Armee und für klinische Versuche rechtfertigen ließ.

Gestützt auf vorangehende Untersuchungen der «Fermentation Division», gelang es Dr. MOYER nachzuweisen, daß auch Penicillin bei genügender Belüftung und Bewegung in untergetauchten Kulturen gewonnen werden kann, und dies öffnete den Weg zur Antibiotika-Herstellung, wie wir sie heute kennen. Große Schwierigkeiten bot noch die Ausarbeitung der industriellen Darstellung, an der zahlreiche ungenannte und unbekannte Mitarbeiter beteiligt waren. Heute verwendet man Spezialkufen, welche 20 000–90 000 l fassen. Im Gegensatz zu den Gärbottichen der Alkoholindustrie sind diese oben geschlossen und mit einem Rührwerk und einer Belüftungsanlage versehen. Sie müssen vor dem Eindringen wildwachsender Keime aus der Umgebung geschützt werden. Diese Keime sind so klein, daß sie durch geschlossene Hahnen, deren Schließflächen mit Nährlösung befeuchtet sind, in den Gärraum hineinwachsen können. Um dies zu verhindern, verwendet man zwei Hahnen hintereinander mit einem Rohr mit überhitztem Dampf dazwischen. Dies gilt nicht nur für die Hauptventile, sondern auch für die kleinen Hahnen zur Probenahme.

Die Stopfbüchse des Rührwerkes sichert man durch Verwendung eines antiseptischen Schmiermittels. Bei weitem die gefährlichste Einfallsporte für Schädlinge ist die Preßluftanlage. Die Luft wird vor der Kompression in Türmen mit antiseptischen Lösungen gewaschen. Im Kompressor erlötet sie sich stark, was ebenfalls zur Sterilisation beiträgt, und schließlich geht die Preßluft durch Glasfilter, die gleichzeitig mit dem Gärungsbottich periodisch mit überhitztem Dampf sterilisiert werden.

Das Eindringen wildwachsender Keime kann für die Reinulturen verhängnisvoll werden. Sie machen ihnen den Nährboden streitig und sie können die gezüchteten Pilze in kurzer Zeit überwuchern, da die Wildlinge lebensfähiger sind als die einseitig auf hohe Antibiotika-Ausbeute gezüchteten Kulturstämmen. Schließlich können sie auch den pH-Wert des Nährbodens verändern.

Im Höhepunkt der Gärung wird der im Nährboden gelöste Sauerstoff in wenigen Sekunden verbraucht und muß schnell ersetzt werden, weil sonst die Antibiotika-Produktion aufhört. Die Belüftung – auch mit einem noch so großen Luftüberschuß – genügt nicht; es muß eine mechanische Bewegung dazukommen. Der Kraftbedarf des Rührwerkes einer 75 000-l-Apparatur beträgt 100 PS. Die abzuführende Wärmemenge, die sich aus dem Wärmeäquivalent der Rührarbeit und der Reaktionswärme der Gärung zusammensetzt, ist ungeheuer groß (bei einer 75 000-l-Anlage 200 000 kcal/Std.). Die Tendenz der Gärmasse zur Schaumbildung wird durch automatisches Einspritzen schaumbrechender Mittel bekämpft.

Zur Herstellung von 1 kg Penicillin braucht es:

50 kg Nährboden,
1250 kg Dampf,

10000 l Wasser,
200 kWh Elektrizität,
1500 m³ Luft.

Ausgehend von der beim Penicillin gesammelten Erfahrung, war die Ausarbeitung anderer Antibiotika wesentlich leichter. Das erste Produkt dieser Reihe war Streptomycin von Professor WAKSMANN (1944). Dann folgten Bacitracin, Chloramphenicol, Aureomycin, Terramycin, Neomycin, Erythromycin, Fumagillin u. a. Während der letzten zehn Jahre hat dadurch die Be-

handlung von Infektionskrankheiten eine grundlegende Änderung erfahren.

Es ist interessant, die Produktionsziffern von Antibiotika mit denen anderer Drogen zu vergleichen. 1952 wurden in Amerika 600 000 kg Antibiotika hergestellt, gegenüber 250 000 kg Sulfamiden, 605 000 kg Aspirin und 36 000 kg Barbitursäurederivaten. Die Preise sind entsprechend der steigenden Produktion gesunken (100 000 Einheiten kosteten 1943 SFr. 80.–, 1953 SFr. –.56). Bei Kleinpackungen ist die Verpackung oft teurer als die Ware.
E. HERZOG

Compte-rendu de publications

Bücherbesprechungen Recension

Chemical Constitution. An Introduction to the Theory of the Chemical Bond. Von J. A. A. KETELAAR. VIII + 398 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1953. Gebunden 40 s. – Da chemische Umsetzungen letztendlich auf Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Atomen beruhen, wird ihr Verständnis durch das Studium der chemischen Bindung vertieft. Dies setzt jedoch die Kenntnis der Wellen- und Quantenmechanik voraus. Im vorliegenden Werk ist das Problem in einer für den Chemiker verständlichen Weise gut gelöst, denn die Darstellung ist anschaulich und leicht verständlich.

H. MOHLER

Essentials of Physiological Chemistry. Von A. K. ANDERSON. VII + 480 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 5.00. – Diese leichtverständliche Einführung in das Wesen der Biochemie des tierischen Organismus beginnt nach einer kurzen Einleitung mit den biophysikalischen Grundlagen. Im besonderen wird sodann noch auf das DONNAN-Gleichgewicht, die optische Aktivität und die Verwendung von Isotopen in der Biochemie eingegangen. Den chemischen Teil beginnt der Verfasser mit Kapiteln über Glucide, Lipide, Protide, Mineralbestandteile und organische Nahrungsmittel. Über die Enzyme schreitet er weiter zur Verdauung im Mund, Magen und Darm und behandelt dann den Übergang der Verdauungsprodukte in das Blut. Wie sich dann die Glucide, Lipide und Protide im Stoffwechsel verhalten, wird in drei weiteren Kapiteln gezeigt. In einem Abschnitt über Kalorimetrie werden die verschiedenen Nährstoffe als Spender von Wärme und mechanischer Energie besprochen. Daran anschließend wird die Zusammensetzung der Gewebe sowie die Zusammensetzung und die Chemie des «flüssigen Gewebes», des Blutes, behandelt. Ein Kapitel über Chemotherapie und Antibiotika zeigt die Einwirkung chemischer Faktoren auf den kranken Organismus. Dann kommen noch die normalen und pathologischen Ausscheidungen durch die Niere an die Reihe. Den Schluß dieses handlichen und sehr gut ausgestatteten Buches bilden Kapitel über Hormone und Vitamine.

CH. SCHWEIZER

Präparative organische Chemie. Herausgegeben von KARL ZIEGLER. Teil II: 300 Seiten; Teil III: 352 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim. 1953. Broschiert je DM 20.–. – Im Rahmen des Gesamtwerkes «Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946» (deutsche Ausgabe der «Fiat Review of German Science») sind nun auch der zweite und dritte Band der von K. ZIEGLER herausgegebenen Zusammenstellung *Präparative organische Chemie* erschienen. In einzelnen, von namhaften Fachvertretern geschriebenen Artikeln werden darin die hauptsächlich während des Krieges von deutschen Hochschulen und Industrielaboratorien erzielten Forschungsergebnisse zusammengefaßt. Der eine (37.) Band ist – wie der schon früher erschienene 36. (Teil I) – der niedrigmolekularen Chemie gewidmet. Obwohl ein Großteil des Stoffes inzwischen in einzelnen Fachzeitschriften veröffentlicht worden ist, vermitteln die mit zahlreichen Literaturhinweisen versehenen Artikel einen wertvollen, natürlich nicht erschöpfenden Überblick über die betreffenden Gebiete. Die Abschnitte über «Zucker und ihre Abkömmlinge»

(von O. TH. SCHMIDT), «Diensynthese» (von K. ALDER), «Reaktionen mit molekularem Sauerstoff» (von G. O. SCHENCK), «Chromatographische Analyse» (von G. HESSE) und «Automatische Mikroelementaranalyse» (von W. ZIMMERMANN) seien hier genannt. Interessant sind auch die anderen Kapitel «Metallorganische Verbindungen» (von G. WITTIG und W. THEILACKER), «Organische Farbstoffe» (von S. PETERSEN u. P. TUST), «Strychnos-Alkaloide» (von R. HUISGEN) und «Synthesen unter physiologischen Bedingungen» (von C. SCHÖPF). – Der dritte (38.), die hochmolekularen organischen Verbindungen behandelnde Band enthält Beiträge über Cellulose und Zellstoff (H. STAUDINGER und G. JAYME), über Polymerisations-Katalyse (W. KERN), Butadien-Kautschuk (E. KONRAD, W. BEKKEN), Mischpolymerisations- und Polykondensationsprodukte (H. HOPFF und H. SPÄNIC) und Polyurethane (O. BAYER). Die Artikel dieser Serie bringen viel bisher unveröffentlichtes oder nur in Patentanmeldungen niedergelegtes Material und dürften in Fachkreisen gerade aus diesem Grund besonderes Interesse erwecken. – Der Verlag Chemie hat die beiden Bände einfach, aber ansprechend ausgestattet.

H. SCHMID

General Biochemistry. Von J. S. FRUTON und S. SIMMONDS. 940 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 10.00. – Das Buch ist aus Vorlesungen für fortgeschrittene Studenten an der «Yale University» entstanden. Den Vorlesungen lag die Erkenntnis zugrunde, daß Biochemie immer mehr als wesentlicher Teil der wissenschaftlichen Erziehung von Studierenden der Chemie und Biologie zu betrachten ist. Es werden Proteine, Enzyme, biologische Oxydation und Stoffwechsel behandelt, wobei auch Vitamine und Hormone ausführlich besprochen werden und wie die übrigen Themen eine klare Darstellung finden.

Weitere eingetroffene Bücher

Besprechung vorbehalten

The Alkaloids. Chemistry and Physiology. Vol. III. Von R. H. F. MANSKE und H. L. HOLMES. VIII + 422 Seiten. Academic Press, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 11.00.

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik. Von G. SCHIEMANN. Band 52 der Reihe «Technische Fortschrittsberichte». XI + 221 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1951. Broschiert DM 24.–.

Organic Analysis. Vol. I. Von J. MITCHELL jr., I. M. KOLTHOFF, E. S. PROSKAUER und A. WEISSBERGER. VIII + 473 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 8.50.

Zeitschriften

Querschnitt durch die Leistung der Schweizer Textilindustrie. Gleichsam als Auftakt zum Kongreß der Internationalen Föderation textilchemischer und koloristischer Vereine, der vom 17. bis 19. September in Luzern stattfand, hat die «Textil-Rundschau» ihr August-Heft zu einer Visitenkarte der Schweizer Textilindustrie, der Fachschulen und wissenschaftlichen Institute gestaltet. Mitarbeiter aller größeren Textilverbände geben in Originalbeiträgen, teils mit Zahlen, Diagrammen und Abbil-

dungen ergänzt, ein eindruckliches Bild über den Stand der verschiedenen Zweige der Textil- und Bekleidungsindustrie. Von Prof. Dr. E. HONEGGER stammt ein Querschnitt durch die neueren Entwicklungen der Textilmaschinenindustrie, vorwiegend der Apparate für die Textilveredelungsindustrie. In fünf weiteren Berichten erhält der Leser einen Überblick über die Aufgaben und Einrichtungen der Eidgenössischen Materialprüfungs-Anstalt in St. Gallen sowie über die Ausbildungsmöglichkeiten am Technikum Winterthur, an der Weh Schule Wattwil, am Industrie- und Gewerbemuseum St. Gallen sowie an der Höheren Textilfachschule St. Gallen. Den Schluß des 64 Seiten umfassenden Heftes bilden einige Kurzberichte aus der Praxis, ein Richtlinienentwurf für Faseruntersuchungen an Wolle und schließlich die regelmäßigen Kurzreferate über aktuelle Arbeiten in ausländischen Fachzeitschriften der Textilbranche. Das Heft bietet sowohl für den Techniker wie für den Kaufmann sehr viel Interessantes und trägt dazu bei, den Ruf der Textilindustrie im Ausland zu fördern und zu festigen.

Extraits Referate Relazioni

Die Redaktionskommission der *Chimia* hat in ihrer Sitzung vom 3. Oktober 1953 beschlossen, in Zukunft auf das Referieren von Zeitschriften zu verzichten. Bei der Fülle der auf dem Gebiet der Chemie erscheinenden Publikationen wird — infolge der Beschränkung des zur Verfügung stehenden Raumes in der *Chimia* — die Auswahl von Arbeiten stets nur einen unvollkommenen Eindruck über die Entwicklung der Teilgebiete vermitteln. Aus diesem Grunde soll an Stelle der ausfallenden Zeitschriftenreferate die *Chimia* in angemessenen Zeitabständen in Form von Übersichten über die Fortschritte in den einzelnen Gebieten orientieren. Diese Berichte werden durch reichende Literaturhinweise belegt.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Bâle (Suisse):

287224 (P 49). Fabrication de feuilles et plaques dures en matière plastique, notamment en chlorure de polyvinyle. On utilise un mélange contenant, outre la matière plastique et un plastifiant, 4-30 % d'une huile siccative.

287571 (50). Matériel pour semelles. Il contient du chlorure de polyvinyle, 30-45 % d'un plastifiant, présente un poids spécifique de 0,3 à 0,8 et, en coupe, 500-1200 cellules par cm².

289700. Préparation de corps cellulaires à forme stable. On soumet des corps cellulaires en matériel thermoplastique à un traitement thermique tel que, après refroidissement, ils ne soient plus sujet à des déformations spontanées.

290303 (50). Préparation de corps cellulaires à cellules fermées par traitement d'une masse thermoplastique à l'aide d'un gaz sous pression. On utilise de l'hydrogène, que l'on laisse diffuser hors de la masse après formation du corps cellulaire.

290592 Préparation de corps cellulaires à cellules fermées par traitement d'une masse thermoplastique avec un gaz sous pression, en autoclave. Avant le traitement par le gaz on plastifie la masse à une température assez élevée pour former un produit solide élastique.

Reinhard Staeger, Drienz (Suisse):

287567 (P 48). Fabrication de produits formés, par mise en forme d'un mélange contenant une matière thermoplastique et un polyisocyanate ou polyisothiocyanate et traitement du mélange avec un composé chimique.

Wingfoot Corporation, Akron (USA):

287568 (P 48). Fabrication d'articles en caoutchouc-mousse. On mélange un latex de caoutchouc avec un latex d'un copolymérisat d'un monomère vinyl-aromatique et d'un hydrocarbure diène conjugué, on fait mousser le mélange, on coagule la mousse et on vulcanise.

Aktiebolaget Bofors, Bofors (Suède):

287569 (P 49). Préparation d'une résine de sulfonamide claire, stable et solide à la lumière, par condensation de p-toluènesulfonamide avec de la formaldéhyde. On effectue la condensation à la température d'ébullition, à un pH de 3-6 et avec une concentration réglée de formaldéhyde.

Pharma-Chemical Corporation, New York (USA):

287570 (50). Nouvelle résine alkyde. Par polycondensation d'une mole d'acide maléique avec 1 à 1,2 mole de cyclohexèneoxyde, les seuls groupes réactifs étant les groupes carboxyles de l'acide et le groupe 1,2-époxyde de l'oxyde. Industrie des laques.

N. V. De Batnafsche Petroleum Maatschappij, La Haye (Pays-Bas):

287223 (P 49). Préparation de copolymères de composition prédéterminée à partir d'un mélange de monomères. On introduit les

monomères en proportion constante dans l'enceinte de réaction et avec une vitesse telle qu'une certaine propriété physique du mélange reste constante.

288434 (P 49). Stabilisation de macromolécules halogénées. On leur adjoint une substance neutralisant les acides, une aryl-urée portant un substituant polaire sur le noyau aromatique et une matière inhibant l'oxydation.

289695 (P 48). Mélange durcissable en formant des produits résineux. Il contient un précondensat de résine éthoxyline, présentant plus d'un groupe époxy par molécule, et un agent de durcissement dont la molécule renferme le groupement: $O=P(OH)_2O-$.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris (France):

287225 (P 48). Préparation d'une résine organosilicique contenant au moins 30 % de méthylpolysiloxanes distillant de 120 à 250°C sous 8 mm Hg. On hydrolyse une solution étherée de méthyl-halogénosilanes à rapport CH_3/Si au plus égal à 1,4 en la coulant dans un milieu contenant une quantité d'eau déterminée.

289999 (P 50). Composition pour la protection de matières et matériels sensibles à l'action de l'eau, de l'humidité et des cryptogames. Elle contient du chlorure de polyvinyle, un plastifiant et des hydrocarbures extraits des huiles anthracéniques.

E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington (USA):

287222 (P 49). Préparation d'un polymère de l'acrylonitrile ayant un poids moléculaire moyen uniforme. On effectue la polymérisation en présence d'un persulfate et d'un activateur comprenant un réducteur sulfoxy soluble, l'acidité étant maintenue à un pH constant.

288734 (P 49). Composition renfermant un polyacrylonitrile, utilisable pour la fabrication d'articles extrudés. Elle contient de la N,N-diméthyl-acétamide et un polymère d'acrylonitrile ayant une teneur d'au moins 85 % en acrylonitrile.

289698 (P 48). Solution de polyacrylonitrile. Son solvant est formé, au moins en partie, de nitrométhane et d'eau. Utilisable à des fins d'extrusion.

Rubber-Stichting, Delft (Pays-Bas):

287221 (P 48). Préparation d'une composition pour la fabrication d'articles en caoutchouc ayant une grande rigidité. On mélange une dispersion aqueuse de caoutchouc avec une dispersion aqueuse de caoutchouc cyclisé.

289379 (P 49). Préparation de produits formés. Un mélange, contenant du chlorhydrate de caoutchouc et un plastifiant, est façonné à la température ambiante puis chauffé jusqu'à gélification.

General Electric Company, New York (USA):

287881 (P 48). Préparation de polystyrol incolore et limpide par polymérisation en émulsion en présence d'un sel alcalin d'acide gras supérieur comme émulsifiant et de 1-hydroxycyclohexylhydroperoxyd-1 comme catalyseur. Ledit sel alcalin est employé en quantité telle que son composant acide représente au plus 1 % du poids du styrol.

Société Organico, Paris (France):

287880 (P 48). Préparation d'un nouveau polymère synthétique. On provoque la polycondensation de l'acide N-éthanolamino-11-undécanoïque par chauffage de cet acide à l'état fondu.

290589 (P 49). Préparation de poudres fines de polyamides linéaires synthétiques. On dissout à chaud la polyamide dans un solvant organique, refroidit la solution et sépare dans la suspension froide la phase liquide de la polyamide, précipitée en fines particules.

290901 (P 48). Préparation d'une nouvelle résine synthétique. On soumet à une polycondensation, par chauffage entre 90 et 180°C, l'acide N-diéthanolamino-11-undécanoïque.

291208 (P 49). Fabrication d'articles à l'aide de polyamides contenant des groupes hydroxyles. Après avoir formé les articles, on les soumet à une maturation à une température supérieure à la température ordinaire mais inférieure au point de ramollissement des polyamides. Elévation de la résistance à l'eau.

Devoe & Reynolds Company, Inc., Louisville (USA):

287879 (P 45). Préparation d'une résine époxyde complexe. On fait réagir du p,p'-dihydroxydiphényldiméthyl-méthane avec une épichlorhydrine en excès en présence d'un alcali caustique, on ajoute une quantité supplémentaire déterminée de p,p'-dihydroxydiphényldiméthyl-méthane au produit intermédiaire formé et on chauffe le mélange.

American Viscose Corporation, Philadelphia (USA):

288175 (50). Préparation de solutions de polymères d'acrylonitrile contenant au moins 75 % d'acrylonitrile. On traite le polymère, en agitant, avec un mélange contenant au moins 60 % de nitrométhane et 0,5 à 10 % d'eau, on élève la température à 50-90°C et on poursuit le traitement jusqu'à dissolution complète du polymère.

289702 (P 49). Préparation de solutions de polymères d'acrylonitrile contenant au moins 75 % d'acrylonitrile. On mélange le polymère, en agitant, avec un mélange de nitrométhane et de formamide, on élève la température à 50-98°C et continue l'agitation jusqu'à dissolution complète.

290302 (P 49). Composition de moulage. Elle contient 60-70 parties d'un aminoplaste fusible, sec et thermodurcissable et, comme charge, 3-20 parties d' α -cellulose et 15-36 parties d'un éther cellulosique insoluble dans l'eau mais soluble dans les alcalis; la charge forme 30-40 parties de la composition et la quantité de l'éther est au moins égale à celle de l' α -cellulose.

289998 (50). Procédé de polymérisation de monomères contenant le groupe $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$. On dissout dans de l'eau le ou les monomères, on chauffe jusqu'à reflux, on ajoute un catalyseur soluble puis les monomères de façon continue et à une vitesse telle que la température et l'intensité du reflux restent sensiblement constants.

Považské chemické závody, národný podnik, Žilina, und Kablo, národný podnik, Bratislava (Tchécoslovaquie):

288433 (P 49). Préparation d'un mélange plastique. Un phénol et de la formaldéhyde aqueuse sont incomplètement condensés, un haut polymère linéaire est dissous dans le mélange et la condensation de phénol avec la formaldéhyde est achevée.

British Glues & Chemicals Limited, Welwyn Garden City, et Charles Horner Limited, Halifax (Grande-Bretagne):

288435 (P 49). Fabrication d'un article plastique à l'aide de caséine. On forme l'article à partir d'un mélange contenant de la caséine, 2,5 à 25 % de mélamine et de l'eau, et on fait subir à l'article un traitement avec de la formaldéhyde.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Wuppertal-Elberfeld (Allemagne):

289077 (P 49). Un mélange contenant un haut polymère thermoplastique insoluble, un plastifiant, 15-50 % de viscose et 25-50 % d'une substance solide extractible par l'eau et inerte vis-à-vis de la viscose est façonné en feuilles, celles-ci sont durcies par chauffage, lavées et séchées.

The National Cash Register Company, Dayton (USA):

289078 (P 49). Durcissement d'un article caoutchouteux poreux et élastique. L'article est soumis à l'action du monochlorure de soufre et ensuite lavé dans un solvant de ce monochlorure.

Floyd E. Bartell, Ann Arbor (USA):

289694 (P 46). Préparation d'une matière hydrofuge stable. On traite une silice fortement poreuse avec un agent la rendant hydrofuge, puis on forme une pâte en mélangeant la silice hydrofugée avec une dispersion aqueuse d'élastomère.

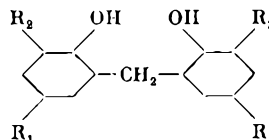
Institut International Financier, Eschen (Liechtenstein):

289696 (49). Fabrication d'une résine de lignine à partir de li-queurs résiduelles résultant du traitement d'un matériel cellulosique et ligneux avec de l'acide sulfureux ou un sulfite. On fait agir sur la liqueur résiduelle une proportion déterminée d'hydroxyde alcalin, puis une proportion déterminée d'acide sulfureux.

American Cyanamid Company, New York (USA):

289697 (P 48). Composition résineuse à durcissement rapide. Elle contient un aminoplaste, de l'acide ou anhydride tétrachlorophthalique en quantité comprise entre 0,05 et 0,5 %, et un inhibiteur formant avec l'acide ou anhydride un catalyseur de durcissement latent.

289997 (P 49). Fabrication d'articles en caoutchouc vulcanisé présentant une résistance accrue à l'oxydation. On incorpore au caoutchouc, comme agent antioxydant, un composé de formule:

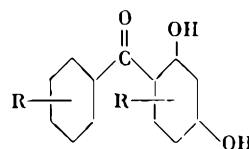


dans laquelle R_1 est un radical alcoyle (1-3 C) et R_2 est un radical alcoyle tertiaire (4-8 C).

291211 (P 49). Stabilisation de caoutchoucs synthétiques obtenus par polymérisation en émulsion puis coagulation. On ajoute au latex, avant la coagulation, un composé tel que spécifié dans le brevet 289997 (voir ci-dessus).

General Aniline & Film Corporation, New York (USA):

289699 (P 48). Solution pour la formation de pellicules absorbant la lumière ultra-violette. Elle comprend, en dissolution dans un milieu aqueux, une matière organique filmogène et un composé de formule:



ou l'un des R est un atome d'hydrogène et l'autre un radical sulfo, salifié.

Corning Glass Works, Corning (USA):

289995 (P 46). Polymérisation d'organo-siloxanes dont le nombre de substituants organiques par atome de silicium est en moyenne inférieur à 2,25. On chauffe le siloxane avec du perbenzoate de butyle tertiaire au-dessus de 100°C jusqu'à formation de produits caoutchouteux.

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Milan (Italie):

290591 (P 50). Préparation d'une masse à mouler à base de résine phénolique. Une solution aqueuse d'un phénol-alcool est additionnée d'une charge solide, et séchée à une température ne dépassant pas 60°C.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle (Suisse):

290304 (P 49). Préparation d'une masse à mouler, durcissable à chaud et à l'état granulé, à base d'aminoplaste. Une fine poudre à mouler d'aminoplaste est chauffée à 45-80°, tandis qu'elle est maintenue à l'état peu compact, la poudre chauffée est introduite directement dans une presse à briquetter, agglomérée à une pression de 340-1700 at. en briquettes à rapport surface/volume déterminé et les briquettes sont granulées à l'état chaud.

Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt a. M.-Fechenheim (Allemagne):

290305 (P 49). Régénération de solutions colorées de polymères d'acrylonitrile renfermant au moins 85 % d'acrylonitrile. On traite les solutions avec un agent de réduction énergétique.

Sandoz AG., Bâle (Suisse):

290590 (50). Préparation d'un matériel stable à la chaleur. On imprègne de l'acétylecellulose avec une combinaison organique azotée.

B. B. Chemical Co., Boston (USA):

290898 (P 49). Préparation d'un latex de caoutchouc composite. On forme sur les particules séparées d'un latex de caoutchouc un produit de condensation urée-caséine-aldéhyde, en vue de stabiliser ce latex.

Polyplast Gesellschaft für Kautschukchemie m.b.H., Hanovre (Allemagne):

290900 (P 50). Procédé pour obtenir la dispersion fine et régulière d'une charge dans du caoutchouc. On utilise comme agent de dispersion un hydrocarbure polycyclique nitré.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie GmbH., Munich (Allemagne):

291202 (P 42). Préparation d'acétals d'alcool polyvinylique et de butyraldéhyde. L'acétalisation s'effectue dans des conditions bien déterminées.

291205 (P 44). Préparation d'une masse façonnable. De l'oxyde de calcium est aggloméré à l'aide d'une émulsion aqueuse de résine.

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., Munich (Allemagne):

291203 (P 42). Préparation d'un chlorure de polyvinyle soluble dans les solvants usuels des laques. Au cours de la polymérisation du chlorure de vinyle on ajoute de petites quantités d'un dérivé éthylénique.

291204 (P 43). Préparation de chlorure de polyvinyle soluble dans l'acétone. La polymérisation du chlorure de vinyle est effectuée en milieu aqueux en présence de bases azotées solubles dans l'eau.

Imperial Chemical Industries Limited, Londres (Grande-Bretagne):

291206 (P 46). Préparation de produits façonnés, tels que fibres, films, etc. Un polyester d'acide téréphthalique et d'un glycol de formule $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, où $n = 1$ à 10, est façonné à l'état fondu et le produit formé est soumis à un étirage, à chaud.

The B. F. Goodrich Company, New York (USA):

291207 (P 48). Préparation d'un polymère résineux de cyanure de vinylidène. On polymérise ledit cyanure dans un milieu complètement organique exempt d'ions, dans lequel le monomère est soluble et le polymère insoluble.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M. (Allemagne):

291209 (P 49). Préparation d'un produit de condensation soluble dans l'eau d'urée et de formaldéhyde. De l'urée en solution aqueuse est soumise à un prétraitement catalytique avec de l'ammoniac, à température élevée, et finalement traitée avec de la formaldéhyde, en conditions acides.

Industrial Rayon Corporation, Cleveland (USA):

291210 (50). Composition pour la préparation d'objets façonnés. Elle contient un nitroalcane dans lequel est dissous un tripolymère d'acrylonitrile à base d'acrylonitrile, de chlorure de vinylidène et de chlorure de vinyle.

Farbenfabriken Bayer, Krefeld-Uerdingen (Allemagne):

291212 (P 51). Préparation de mélanges contenant des polymérisats aromatiques vinyliques. On soumet à polymérisation des monomères aromatiques vinyliques en présence de résines alkydes contenant des restes d'acides gras supérieurs à doubles liaisons conjuguées, et d'huiles végétales ou animales contenant des restes d'acides gras non saturés.

Produits minéraux; produits organo-siliciques non résineux

Dow Corning Corporation, Midland (USA):

287216 (P 47). Méta-trifluorométhylphényl-trichlorosilane. Par action du bromure de méta-trifluorométhylphényl-magnésium sur le tétrachlorure de silicium, à une température inférieure à 80°C.

Franco Balduzzi, Zürich, und Samuel Steinemann, Bülach (Suisse):

287553 (50). Titanates purs de métaux alcalino-terreux. Par action de TiO_2 sur un hydroxyde alcalino-terreux, en solution aqueuse, à une température d'au moins 100°C et sous pression.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»), Ludwigshafen a. Rh. (Allemagne):

287860 (P 49). Chlorure d'aluminium. Par action de chlore et d'oxyde de carbone sur de l'alumine, en présence de chlorure d'aluminium et de métal alcalin, la proportion de ce chlorure à celle de l'alumine n'étant pas de plus d'une partie pour une partie dans l'enceinte de réaction.

288723 (P 49). Poudre de fer pour la métallurgie des poudres. Par décomposition de fer-carbonyl en présence d'ammoniac et élimination subséquente du carbone et de l'oxygène.

290884 (51). Préparation de gaz contenant du dioxyde de soufre par grillage de minerais sulfurés. La grosseur de grain du minerai est essentiellement de 0,1 à 10 mm.

290885 (51). Même objet que le brevet précédent mais réglage particulier de la température de grillage.

Titan Company Inc., New York (USA):

288157 (P 48, 49). Corps fondu de rutile monocristallin. Par fusion de TiO_2 dans une flamme contenant un excès de gaz oxydant.

288160 (P 48). Dioxyde de titane apte à la production d'un corps monocristallin par fusion. Par calcination de sulfate de titane et d'ammonium.

Krebs & Co. AG., Zürich (Suisse):

289067 (50). Préparation de peroxyde d'hydrogène par chauffage de solutions de persulfates et distillation de l'eau oxygénée obtenue. Ledit chauffage et ladite distillation s'effectuent dans des récipients au moins partiellement en graphite.

American Cyanamid Company, New York (USA):

288159 (P 50). Chlorure de thiophosphoryle; par réaction du trichlorure de phosphore avec le soufre en présence d'un halogénure d'aluminium comme catalyseur.

288420 (P 49, 50). Cyanate de métal alcalin. Par fusion d'un composé organique azoté et d'un carbonate de métal alcalin dans un récipient en aluminium.

289068 (51). Cyanamide de calcium. Par chauffage de carbure de calcium brut finement divisé et contenant une dispersion de spath fluor dans une atmosphère d'azote.

289680 (P 49). Cyanamide acide de sodium. Par chauffage d'un mélange en proportions déterminées de cyanamide de calcium, d'eau et d'hydroxyde de sodium à 90–110°C, pendant au moins une heure.

Prosilis, Produits Thermiques et Produits Minéraux, Paris (France):

288419 (P 50). Cristobalite. Par fusion d'une matière titrant au moins 99,8 % de silice en présence d'un catalyseur de dévitrification.

Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Paris (France):

288720 (P 48). Peroxyde de chlore à faible teneur en chlore. On établit un contact étroit entre une solution de chlorate de sodium dans de l'acide sulfurique concentré et un courant d'un gaz inerte.

290581 (P 50). Purification de chlorites solubles préparés par réduction du bioxyde de chlore par le carbone. Une liqueur aqueuse de chlorite est traitée par un composé soluble dans l'eau d'un métal alcalino-terreux puis filtrée.

Union Chimique Belge, Société Anonyme, Bruxelles (Belgique):

290881 (P 49). Liquide stable constitué par un mélange de diméthylpolysiloxanes linéaires. Par réaction de diméthylsilanes portant des substituants éliminables et condensation du mélange obtenu avec un triméthylsilane.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Boessler, Frankfurt a. M. (Allemagne):

288722 (P 49). Chlorure de cyanogène. Par action de chlore, dans une tour, sur une solution d'acide cyanhydrique circulant en circuit fermé.

General Electric Company, Schenectady (USA):

289679 (P 39). Mélange de polyméthylsiloxanes. Par hydrolyse d'un mélange constitué principalement d'halogénures de mono-méthyl- et diméthylsilicium et déshydratation partielle du produit obtenu.

Buffalo Electro-Chemical Company, Inc., Buffalo (USA):

290882 (P 50). Préparation d'eau oxygénée par hydrogénation et oxydation d'un composé contenant le groupement para-quinonique dissous dans un mélange comprenant un ester organique disubstitué d'un acide phosphorique.

290883 (P 50). Préparation d'eau oxygénée par hydrogénation et oxydation d'anthraquinones alcoylées dans un mélange comprenant un ester organique tri-substitué de l'acide phosphorique.

M. MARMIER

Die Totalrevision des schweizerischen Patentgesetzes

Von W. KAMBLI, Basel

I. Allgemeine Erwägungen

Es sind nun fünf Jahre vergangen, seitdem von berufenster Seite über die Revisionsbestrebungen zum schweizerischen Patentgesetz berichtet wurde¹, und noch ist kein revidiertes Patentgesetz in Kraft getreten. Es dürfte daher die Leser dieser Zeitschrift interessieren, über die weitere Entwicklung orientiert zu werden, um so mehr, als in der Tagespresse jeweils nur sehr kurze Notizen über diese häufig als schwerverständliche Spezialwissenschaft betrachtete Materie erscheinen. Ferner soll hier kurz auf die Grundlagen des Erfindungsschutzes eingetreten werden, da diese Probleme auch von anderer Seite aufgegriffen worden sind².

Es ist heute in der ganzen zivilisierten Welt eine Selbstverständlichkeit, daß eine technische Neuheit mit erfinderischem Charakter durch ein Patent für eine gewisse Zeit (meist etwa fünfzehn bis zwanzig Jahre) geschützt werden kann. Dies entspricht dem normalen Empfinden für Billigkeit und Gerechtigkeit. Es soll z. B. derjenige, welcher eine wertvolle und praktische Neukonstruktion eines Liegestuhls gefunden und mit Erfolg auf den Markt gebracht hat, sich vor der Gefahr schützen können, daß sein Konkurrent diese neue Bauart einfach übernimmt. Da der Konkurrent nicht nur auf der gesamten Entwicklungsarbeit des neuen Liegestuhls bis zur Fabrikationsreife, sondern auch auf der bereits erfolgten Publikumspropaganda des Urhebers aufbauen könnte, würde es dem Nachahmer leicht fallen, die Neukonstruktion ohne Risiko billiger zu liefern als der Urheber selbst, und dieser liefe Gefahr, aus dem Geschäft verdrängt zu werden.

Auf der anderen Seite ist bei der Gewährung von Schutzrechten für Erfindungen zu beachten, daß der gesamte technische Fortschritt der Menschheit auf der Nachahmung und Weiterentwicklung des von früheren Erfindern bereits geschaffenen Guten und Wertvollen beruht. Selbst die größten Erfindungen werden schließlich zu Selbstverständlichkeiten; man denke nur an die Dampfmaschine, den Elektromotor, den Explosionsmotor, die Elektronenröhre u. a. m. Die großen Errungenschaften von gestern werden zu Bausteinen und Werkzeugen für die heutige Weiterentwicklung, und diese darf nicht durch zu lange dauernde Schutzrechte behindert werden. Von diesem Gesichtswinkel aus be-

trachtet, wäre es scheinbar für die Allgemeinheit von Vorteil, wenn Erfindungen überhaupt nicht geschützt werden könnten. Es könnte dann jedermann jede Erfindung, sobald sie bekanntgeworden ist, frei benützen und sofort aus der Erfindung den größtmöglichen Nutzen ziehen.

Dieser Gedanke beruht jedoch auf einem Fehlschluß. Könnten Erfindungen nicht mehr geschützt werden, dann würde das Erfinden zu einer brotlosen Kunst, und die meisten der heute privat oder hauptsächlich für die Industrie tätigen Erfinder müßten sich anderen Arbeitsgebieten zuwenden. Ferner bedeutet es immer ein Risiko, eine neue Erfindung praktisch auszuwerten, und nur die Aussicht auf das durch den Patentschutz bewirkte Monopol kann den Industriellen veranlassen, eine Erfindung bis zur Fabrikationsreife auszuarbeiten und das Risiko der nötigen Investitionen zu tragen. Schließlich ist auch noch zu beachten, daß viele Erfindungen, die heute durch gedruckte Patentschriften rasch allgemein bekanntwerden und die weitere Entwicklung anregen, ohne die Einrichtung des Patentschutzes geheimgehalten und später wieder in Vergessenheit geraten würden.

Der Erfindungsschutz ist also nicht nur ein Gebot der Gerechtigkeit, sondern geradezu eine wirtschaftspolitische Maßnahme, die dem technischen Fortschritt dient. Durch das scheinbar paradoxe Mittel, zu Lasten der Allgemeinheit dem Erfinder für eine beschränkte Zeit die alleinige Nutzung seiner Erfindung vorzubehalten, gibt man der Allgemeinheit viel mehr, als man ihr nimmt. Der Forscher wird dazu angeregt, sich nicht in Hirngespinnsten zu verlieren, sondern technisch brauchbare Sachen zu erfinden; der Industrielle erhält den Anreiz, die Erfindungen durch ihre praktische Auswertung der Menschheit dienstbar zu machen, und die neuen Erkenntnisse wirken durch ihre Bekanntgabe in der Patentschrift befruchtend auf die weitere Forschung.

Dies gibt uns auch die Erklärung dafür, warum z. B. im Altertum trotz hochentwickeltem Rechtsempfinden kein Erfindungsschutz existierte. Es fehlte wohl kaum die Erkenntnis, daß technische Verbesserungen zum Wohle des ganzen Volkes dienen können³. Es fehlte aber die erst aus der raschen technischen Entwicklung der neueren und neuesten Zeit gehorene Erkenntnis, daß man durch Gewährung des Erfindungsschutzes die schöpferisch veranlagten Menschen dazu veranlassen kann, etwas Neues zu erfinden und damit dem allgemeinen Wohl in besonderer Weise zu dienen.

¹ Vgl. *Chimia* 2, 186–93 (1948): G. DE MONTMOLIAN, *Das schweizerische Patentgesetz und dessen Revision vom Standpunkt der chemischen Industrie*.

² Vgl. Prof. Dr. E. KÜNG, *National Zeitung* (Basel), 11. September 1953: *Die Neuordnung des Patentrechts in volkswirtschaftlicher Sicht*.

³ Wenn man sie vernünftig anwendet – diese Einschränkung ist heute wohl am Platze.

Diesen Grundgedanken des Patentrechtes wieder einmal herauszuschälen, ist heute nötiger als je, wo Propagandisten verschiedener Richtungen die Notwendigkeit betonen, die Marktwirtschaft von Monopolen aller Art zu befreien. Daß die durch Patente geschaffenen Monopole von besonderer Art sind und mit anderen Monopolen wenig gemeinsam haben, ist leicht einzusehen. Die grundlegende Bedingung für die Schutzfähigkeit einer Erfindung ist ihre *Neuheit*. Der Patentnehmer kann also der Allgemeinheit gar nichts wegnehmen, was sie schon hat, sondern er gibt ihr etwas Neues, allerdings mit der Einschränkung, daß er sich die gewerbliche Nutzung für die Dauer des Patentbesitzes vorbehält. Ohne den Anreiz des Patentschutzes wären wahrscheinlich sehr viele wichtige Erfindungen gar nicht gemacht worden und auch diejenigen, die angeblich in der Luft liegen, nur mit großer Verzögerung.

II. Die parlamentarischen Beratungen

Bei den Bestrebungen zur Revision des schweizerischen Patentgesetzes war der Grundgedanke des Erfindungsschutzes nie umstritten. Wie aus der oben zitierten Arbeit von Dr. G. DE MONTMOLLIN hervorgeht, war das geltende Gesetz von 1907 schon lange revisionsbedürftig. In der Botschaft des Bundesrates an die Bundesversammlung vom 25. April 1950 (Nr. 5822) sind die Resultate der langwierigen Vorberatungen zusammengefaßt der Öffentlichkeit vorgelegt worden. Die Kommission des Nationalrates, dem die Priorität in der Behandlung dieser Gesetzesvorlage zukam, verlangte hierauf einige Ergänzungen zur erwähnten Botschaft, und diese wurden in Form der Ergänzungsbotschaft vom 28. Dezember 1951 gegeben.

Die wichtigste Neuerung im Gesetzesentwurf ist zweifellos die Einführung der amtlichen *Vorprüfung* der Patentgesuche auf Neuheit und auf Vorliegen einer Erfindung. Auf die Notwendigkeit bzw. Opportunität dieses Schrittes bezieht sich auch der Hauptinhalt der erwähnten Ergänzungsbotschaft. Es würde viel zu weit führen, hier alle Argumente für und gegen die amtliche Vorprüfung auch nur auszugsweise wiederzugeben. Für die Vorprüfung spielt u. a. der Umstand, daß sie die Entnahme von Patenten auf nicht patentwürdige «Erfindungen» verhindert (Ausnahmen bestätigen die Regel) und daß zu weit gefaßte Patentansprüche schon vor der Patenterteilung auf ihren schutzfähigen Kern zurückgeführt werden. Dies beseitigt den heutigen Ubelstand, daß man bei einem schweizerischen Patent erst nach einem ein halbes Jahrzehnt oder länger dauernden Zivilprozeß weiß, ob es überhaupt eine schutzfähige Erfindung enthält, und wenn ja, in welchem Umfange. Gegen die Vorprüfung sprechen in erster Linie die dafür notwendige Vergrößerung des Beamtenstabes beim Amt und die dadurch bedingten Mehrkosten.

Sowohl der Nationalrat wie auch neuerdings der Ständerat haben aber der Vorprüfung zugestimmt. Al-

lerdings soll diese nur schrittweise eingeführt werden, vorerst nur für die textilchemischen Erfindungen, die nach dem geltenden Gesetz überhaupt vom Patentschutz ausgeschlossen sind (sogenannter Textilparagraph), und für die Uhrenindustrie, die aus ihrer besonderen Interessenlage heraus das Begehren auf möglichst baldige Vorprüfung ihrer Patente gestellt hat. Mit einer Vorprüfung in dem angegebenen bescheidenen Umfange können dann wertvolle Erfahrungen gesammelt werden, ohne daß jetzt oder in nächster Zukunft die Zahl der Patentprüfer wesentlich erhöht werden müßte. Nicht ausgeschlossen ist auch, daß noch Lösungen gefunden werden, die eine Verbilligung und Vereinfachung der Vorprüfung gestatten, eventuell unter Anschluß an das internationale Patentamt im Haag.

Die übrigen Neuerungen des Gesetzesentwurfes betreffen die Ausmerzung der verschiedenen Anomalien des geltenden Gesetzes, die sonst in keinen anderen Patentgesetzen zu finden sind und aus übertriebener Vorsicht im Jahre 1907 hineingenommen wurden. Es ist ja heute tatsächlich nicht einzusehen, warum textilchemische Erfindungen in der Schweiz nicht schutzfähig sein sollten, warum chemische Erfindungen in Form von unzähligen Einzelpatenten je für die Herstellung eines bestimmten Endproduktes geschützt werden müssen, und warum Herstellungsverfahren für pharmazeutische Produkte nur eine verkürzte Laufzeit haben sollen. Wir haben ja weiter oben gesehen, daß die Allgemeinheit durch Verweigerung oder nur beschränkte Gewährung eines Schutzes nichts gewinnt; denn gerade die Aussicht auf einen finanziellen Nutzen stellt das Stimulans dar, welches bewirkt, daß Erfindungen gemacht, technisch ausgewertet und der Öffentlichkeit bekanntgegeben werden.

Diese Anomalien des geltenden Gesetzes sollen nun mit der Totalrevision verschwinden. Zu beachten ist hier noch, daß die Einführung der amtlichen Vorprüfung von der Textilindustrie als Bedingung für ihr Einverständnis zum Fallenlassen des Textilparagraphen mit Nachdruck verlangt worden ist. Dies ist verständlich, weil gerade die Textilindustrie dem modischen Wechsel stark unterworfen ist und daher für sie ein besonders großes Interesse daran besteht, daß die Patentfähigkeit von Erfindungen auf dem Textilgebiet vor der Patentierung abgeklärt wird, und nicht auf dem Wege eines langdauernden Zivilprozesses nach der Erteilung des Patentbesitzes entschieden werden muß.

Nachdem jetzt der vorliegende Gesetzesentwurf beide Kammern mit Erfolg durchlaufen hat, geht er zur Bereinigung einiger untergeordneter Differenzen an den Nationalrat zurück. Es besteht daher begründete Hoffnung, daß die endgültige Erledigung der Vorlage durch die Räte nicht mehr lange auf sich warten läßt.

III. Besondere Probleme des chemischen Patentschutzes

Es ist bereits oben angedeutet worden, daß chemische Erfindungen gemäß dem Gesetzesentwurf in normaler

Weise geschützt werden können. Es kann also im Rahmen einer einheitlichen Definition eine neue Reaktion allgemein, d. h. ohne Einschränkung auf bestimmte Ausgangsstoffe, patentiert werden. Im Hinblick auf die Besonderheiten der Chemie rechtfertigt sich jedoch eine eingehendere Diskussion der auftauchenden Probleme.

Vom Standpunkt des Chemikers aus sind folgende besonders wichtige Fälle hervorzuheben, die patentrechtlich verschieden zu behandeln sind.

1. Das Endprodukt einer chemischen Reaktion ist bekannt, aber das *Verfahren* zu dessen Herstellung, die Art und Weise der Durchführung der Reaktion, ist neu und fortschrittlich, z. B. die Herstellung von Alkylaminoanthrachinonen durch Umsetzung von Leuko-Oxyanthrachinonen mit Alkylaminen, oder die Herstellung von Azofarbstoffen aus o-Oxydiazoverbindungen und 2-Aminonaphtalin-1-sulfonsäure unter Abspaltung der 1-ständigen Sulfonsäuregruppe bei der Kupplung.

2. Das *Endprodukt* einer chemischen Reaktion ist neu und besitzt überraschende fortschrittliche Eigenschaften, z. B. ein neuer Azofarbstoff, der gegenüber den vergleichbaren bekannten Farbstoffen eine verbesserte Lichtechtheit besitzt, ein neues, wirksameres Schädlingsbekämpfungsmittel, ein neues Medikament mit vergrößerter therapeutischer Breite usw.

Im Falle 1, wo ein neues erfinderisches Verfahren zu bekannten Endstoffen führt, kann selbstverständlich nur das geschützt werden, was neu ist, nämlich das besondere Verfahren. Da hier, im Gegensatz zum Falle 2, keine in der Natur der Endprodukte liegenden Besonderheiten für die Patentfähigkeit der Erfindung geltend gemacht werden können, muß die Erfindung im Verfahren selbst liegen, wenn ein rechtsgültiges Patent entnommen werden soll. Das Verfahren kann z. B. deshalb erfinderisch sein, weil es zu überraschend besseren Ausbeuten oder zu reineren Endprodukten führt. Es kann auch bezüglich seines chemischen Reaktionsablaufes überraschend sein und dadurch der chemischen Technik neue Wege bahnen.

Im Falle 2 (neuer chemischer Stoff mit wertvollen Eigenschaften) besteht kein in der Natur der Sache liegender Grund, warum nicht der neue Stoff selbst, d. h. unbekümmert um sein Herstellungsverfahren, geschützt werden soll. Tatsächlich besteht ja auch in einer stets wachsenden Zahl von Ländern die Möglichkeit, den Stoff als solchen zu schützen, so neuerdings auch in England. Das schweizerische Patentgesetz enthält allerdings auch in seiner revidierten Fassung die Bestimmung, daß chemische Stoffe als solche nicht geschützt werden dürfen, und stimmt in diesem Punkte mit den Patentgesetzen vieler anderer Länder überein (z. B. Österreich, Deutschland, Holland, Schweden u. a. m.). Wenn nach der Gesetzesvorschrift auch in diesem Falle das *Verfahren* zur Herstellung des Stoffes geschützt werden muß, so bedeutet dies nicht, daß das Verfahren, um schutzfähig zu sein, vom chemischen Standpunkt aus eigenartig oder erfinderisch sein muß. Auch ein Herstellungsverfahren,

das in engster Analogie zu bekannten Verfahren verläuft, stellt dann eine Erfindung dar, wenn der danach erhältliche Stoff (oder die danach erhältliche Reihe von Stoffen) neu ist und fortschrittliche Eigenschaften aufweist.

Die Diskussion darüber, ob in dem hier betrachteten Falle durch Gesetzesänderung der sogenannte «*Stoffschutz*» eingeführt werden soll (d. h. die Möglichkeit geschaffen werden soll, neue chemische Stoffe unbekümmert um ihr Herstellungsverfahren als solche zu schützen), ist in Deutschland in vollem Gange. Der Hauptgrund, der den deutschen Gesetzgeber im Jahre 1877, d. h. vor nunmehr etwa fünfundsiebzig Jahren, zum Verbot des chemischen Stoffschutzes geführt hatte, war der Gedanke, daß im Zuge der fortschreitenden chemischen Forschung oft neue und originelle Verfahren gefunden werden, die zu Stoffen führen, deren Herstellung auf einem anderen Wege schon patentiert ist. Falls der erste Erfinder eines neuen Stoffes die Möglichkeit hat, dem Konkurrenten durch Entnahme eines Stoffpatentes jede beliebige Herstellung des neuen Stoffes zu verbieten, so ist es für den industriell forschenden Chemiker nicht mehr interessant, nach neuen Verfahren zur Herstellung bereits patentierter Stoffe zu suchen, und man befürchtete damals wohl mit Recht eine wesentliche Lähmung der technischen Forschung durch den chemischen Stoffschutz.

Diese Bedenken sind heute längst nicht mehr so aktuell wie früher. Vor fünfundsiebzig Jahren steckte die Chemie noch in ihren Kinderschuhen, und viele Arbeitsmethoden, die heute zum Rüstzeug jedes Chemikers gehören, waren damals noch unbekannt. Durch die geradezu ungeheure Breiten- und Tiefenentwicklung ist die Lage heute wohl so, daß der mit der Chemie vertraute Fachmann für praktisch jeden neuen Stoff eine Anzahl von Verfahren angeben kann, die zu dessen Herstellung brauchbar sein sollten. Der Erfinder eines neuen Stoffes hat daher die Möglichkeit, nebeneinander alle technisch in Betracht kommenden Verfahren zu dessen Herstellung zu schützen und so die Absicht des Gesetzgebers zu durchkreuzen, für den späteren Erfinder einen patentfreien Raum zu lassen. Ob der Erfinder dies tut oder überhaupt tun kann, hängt nicht von seiner erfinderischen Begabung ab, sondern nur davon, ob er über genügende finanzielle und technische Mittel verfügt, um die in Betracht kommenden Verfahren der Reihe nach durchzuprobieren und die Patentgebühren für eine Mehrzahl von Patenten zu bezahlen. Dieser Umstand kann sich als wesentliche Benachteiligung des «kleinen Erfinders» auswirken, worunter nicht nur privat tätige Einzel-erfinder, sondern auch kleinere Firmen zu verstehen sind.

Wenn in der jetzigen Patentgesetzrevision auf die Frage des chemischen Stoffschutzes nicht eingegangen wurde, so liegt dies in der Hauptsache daran, daß der Gesetzesentwurf ohnehin schon eine ganz wesentliche Verbesserung im Hinblick auf den Schutz chemischer Erfindungen bringt. Man wollte ohne zwingende Not-

wendigkeit nicht noch weiter gehen und konnte immerhin darauf hinweisen, daß sich in Deutschland ohne chemischen Stoffschutz eine blühende chemische Industrie entwickelt hat. Es war daher richtig, die heutige Totalrevision nicht mit Neuerungen zu belasten, deren Wert international umstritten ist. Wenn im Laufe der nächsten Jahrzehnte noch eine Anzahl weiterer Staaten zum System des chemischen Stoffschutzes übergehen sollten, kann dieses Problem auch in der Schweiz neu diskutiert werden.

Neben den oben erwähnten zwei Hauptarten chemischer Erfindungen darf aber ein dritter Fall nicht unerwähnt bleiben, der vielleicht in der Zukunft eine wachsende Rolle spielen wird.

3. Die Verwendung bestimmter chemischer Stoffe für einen neuen Zweck. Das berühmte Beispiel dieser Art ist die Verwendung von DDT zur Insektenbekämpfung.

Hier enthält der Gesetzesentwurf eine willkommene formelle Vereinfachung für den Patentanmelder, indem die Verwendung direkt beansprucht werden kann und nicht in die umständliche Form eines Verfahrens (z. B. Verfahren zum Bekämpfen von Insekten . . .) gekleidet werden muß. Der Entwurf enthält aber auch eine weitere Neuerung in Artikel 36, der die Erteilung von Zwangslizenzen bei sogenannten abhängigen Erfindungen regelt. Es kann z. B. der Fall eintreten, daß die Herstellung einer Reihe von analogen Stoffen $X_1 \dots X_n$ zu Recht patentiert worden ist, weil diese als Heilmittel für Kollenerkrankungen dienen können. Wenn nun ein späterer Erfinder findet, daß alle oder einzelne der Stoffe $X_1 \dots X_n$ als Zusätze zu Schmierölen verwendet werden können, um diesen letzteren eine bessere Wärmebeständigkeit zu verleihen, dann kann er zwar ein Patent auf seine Erfindung erhalten, ist aber an der Auswertung seines Patentbesitzes behindert. Das erste Patent schützt ja die Herstellung der Stoffe $X_1 \dots X_n$ unbekümmert um den Verwendungszweck, so daß der Inhaber des zweiten Patentbesitzes die benötigten Stoffe nicht herstellen darf. Man kann ihm auch nicht zumuten, die benötigten

Stoffe in der Apotheke zu kaufen, weil für die Verbesserung der Schmieröle nicht Stoffe von solcher Reinheit benötigt werden, wie sie in pharmazeutischen Präparaten vorliegen, ganz abgesehen davon, daß für Heilzwecke vielleicht der Stoff X_1 als der günstigste im Handel ist, während für Schmieröle der Stoff X_n weitaus besser wirkt. In einem solchen Falle kann der Inhaber des zweiten Patentbesitzes eine Zwangslizenz nötigenfalls nach Anrufung der Gerichte erhalten, die ihm die Auswertung seiner Erfindung gestattet.

Zur Frage der Anwendungspatente ist noch auf zwei Punkte hinzuweisen.

Wenn die Stoffe, deren neuartige Anwendung geschützt werden soll, selbst alle neu sind, so ist es in der Regel angezeigt, ihr Herstellungsverfahren zu schützen. Das letztere ist ja ebenfalls neu und im Hinblick auf die durch die Verwendung aufgezeigten neuartigen Eigenschaften ebenfalls patentfähig.

Die Verwendung irgendwelcher bekannter Stoffe als Heilmittel ist ganz allgemein nicht patentfähig mit der Begründung, die Verwendung erfolge in Ausübung der ärztlichen Kunst; dies ist aber keine gewerbliche Verwertung im Sinne des Patentgesetzes, weil die Ausübung des Arztberufes nicht als Gewerbe gilt. So sind auch Heilmethoden aller Art oder eine neue Operationstechnik nicht patentfähig, höchstensfalls die dabei verwendeten Apparate.

Im übrigen ist auch noch zu bemerken, daß Heilmittel und Heilmittelgemische als solche, gleich wie nach dem geltenden Gesetz, auch nach dem Gesetzesentwurf nicht patentfähig sind, weil Arzneimittel und andere als chemische Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln gemäß Artikel 2 vom Patentschutz ausgeschlossen werden. Diese Klarstellung ist nicht unnötig, da die ausdrückliche Zulassung von Verwendungspatenten im Gesetzesentwurf leicht die irrtümliche Meinung aufkommen lassen könnte, es sei auf dem Gebiete der Arzneimittel eine Änderung zugunsten der Patentierbarkeit bisher nicht patentierbarer Erfindungen beabsichtigt.

Etude sur la Cuisson des Aliments dans des Ustensiles de Cuisine en Aluminium

Par A. R. DESCHREIDER, Ingénieur-Chimiste

Laboratoire Central du Ministère des Affaires Economiques, Bruxelles

Introduction

Nous abordons ici un problème qui a déjà fait couler beaucoup d'encre si l'on considère les nombreuses publications relatives à la toxicité et à la non-toxicité de l'aluminium.

A nouveau, on note un regain des attaques contre l'emploi d'ustensiles en aluminium, notamment au Canada et en Angleterre.

Nous avons eu la bonne fortune d'entrer en possession de deux brochures^{1, 2} s'élevant contre l'emploi actuellement si répandu de cette vaisselle. Devant les conclusions auxquelles arrivent les auteurs, il nous est apparu

¹ H. J. FORCE, *Des poisons formés par les ustensiles de cuisine en aluminium*, Bulletin No. 1, distribué par le Club Anti-Cancer de Montréal (Canada).

² M. CLEMENT, *Aluminium a Menace to Health*. Publié par True Health Publishing Company, London 1949.

nécessaire de procéder à une étude approfondie du problème de la cuisson des aliments en ustensiles d'aluminium et apporter ainsi notre contribution aux études similaires effectuées dans d'autres pays.

Notre but est de savoir si oui ou non des quantités notables d'aluminium se retrouvent dans des aliments préparés *normalement* dans la vaisselle d'aluminium.

Nous exposerons successivement dans cette étude:

- La méthode utilisée pour nos dosages.
- L'ébullition de l'eau dans diverses circonstances.
- La préparation de divers aliments.

Nous réservons un chapitre spécial au lait et au nettoyage des récipients.

Enfin nous formulons les conclusions qui découlent de l'ensemble du travail.

I. Le dosage de l'aluminium

Le dosage de cet élément dans les eaux de distribution bouillies ne pose pas de problème de destruction de la matière. En effet, après ébullition, l'eau ayant servi aux essais est transvasée dans un ballon jaugé, acidifiée légèrement à l'acide chlorhydrique en vue de redissoudre les sels formés. Après refroidissement on porte au volume de départ afin d'exprimer les résultats en mg par litre de liquide mis en œuvre.

Il en est autrement pour les aliments qui doivent d'abord subir une oxydation humide sulfonitrique.

On a opéré sur un poids connu d'aliment cuit dont l'humidité fut déterminée de façon à exprimer les résultats sur produit sec si nécessaire. Sauf stipulation contraire, nous avons donné la teneur en aluminium des *aliments cuits* sur produit tel quel, de façon à connaître la quantité d'aluminium y contenue telle qu'elle se présente pour l'aliment au moment de son ingestion.

Après minéralisation et mise en solution de l'aliment, le fer a été éliminé suivant la méthode de LAMPITT et SYLVESTRE³, puis l'aluminium dosé suivant les méthodes connues, par gravimétrie sous forme d'hydroxyquinolate d'aluminium lorsqu'il y a 50 mg d'aluminium ou moins, ou par volumétrie (bromuration) lorsqu'il y a 25 mg d'aluminium ou moins.

II. Attaque des récipients en aluminium par l'eau

Il est indéniable que l'eau de distribution présente une certaine agressivité vis-à-vis de l'aluminium.

C'est ainsi que nous avons relevé les valeurs suivantes obtenues toutes après une ébullition d'une demi-heure.

Récipients neufs

A 20,5 p.p.m.

B 8,2 p.p.m.

Récipients en cours d'utilisation

A 6,3 p.p.m.

B 8,4 p.p.m.

C traces

D 10,0 p.p.m.

Ces chiffres confirment les essais de MASSATSCH⁴ selon lesquels l'eau de distribution bouillie de 5 minutes à 2 heures contient de 0,7 à 17 mg d'aluminium par litre.

Il semble que dans certains cas l'ébullition qui s'effectue lorsque l'ustensile est neuf à une tendance à entraîner plus de métal.

Contrairement à certaines affirmations, même l'eau bidistillée peut être très légèrement agressive et nos essais ont révélé la présence de 2 p.p.m. d'aluminium après une demi-heure d'ébullition.

Quoi qu'il en soit l'eau pure ne se charge que de très petites quantités d'aluminium.

Cependant en pratique culinaire on utilise la plupart du temps une eau acidulée, salée ou les deux ensemble, ou bien une eau carbonatée comme c'est le cas dans la cuisson de certains légumes.

Quelle sera la corrosion des récipients dans ces conditions? *Envisageons en premier lieu le cas de l'ébullition d'eau salée.*

Dans son étude sur l'aluminium utilisé pour le transport du lait, KOHN-ABREST⁵ a fait des essais avec de l'eau salée à 4 % en utilisant des plaquettes métalliques de 800 cm² de surface (deux faces) et d'un poids de 100 g.

Dans ces conditions, pour un métal à 97,32 % de pureté, il observe au cours d'une immersion du métal pendant 28 jours dans la solution salée froide, une formation d'alumine totale quotidienne de 0,18 g pour 100 g de métal. L'attaque à chaud au bain-marie en 24 heures a été de 0,14 g d'alumine formée sur la lame. Enfin de l'aluminium à 99,77 % forme environ 0,1 g d'alumine par jour pour 100 g de métal.

Nous avons bouilli des disques d'aluminium à 99,5 % de pureté (l'impureté étant constituée de silicium et de fer dans le rapport 1/2) dans de l'eau salée à 4 % et nous n'avons obtenu que des traces d'aluminium.

Dans d'autres cas au cours de l'utilisation de récipients dont la pureté du métal ne nous était pas connue, nous avons obtenu pour l'un 8,3 et 7,3 mg d'aluminium par litre d'eau et pour l'autre 47,0 - 0,7 - 37,4 - 14,6 et 24,1 mg de métal.

Si nous considérons le cas le plus défavorable nous observons que l'alumine formée est environ de 0,135 g pour une surface métallique sensiblement égale à celle utilisée par KOHN-ABREST.

Notons que l'agressivité dépend du hasard et que même le métal de haute pureté n'échappe pas à la corrosion.

Nous avons effectué des essais systématiques en faisant bouillir toujours le même temps, c.-à-d. une demi-heure, des solutions salées de concentrations croissantes. Les résultats figurent dans le tableau 1 ci-dessous et sont exprimés en mg par litre.

⁴ C. MASSATSCH, A. G. 1, 75 (1929), cité d'après H. HADORN, Mitt. Lebensm. Hyg. XXXVIII, 314-53 (1947).

⁵ E. KOHN-ABREST, Ann. Fals. Fraudes 1949, 161.

³ L. H. LAMPITT et N. D. SYLVESTRE, Analyst 57, 418 (1932).

Tableau 1
Corrosion de l'aluminium par l'eau salée

% NaCl	Récipient 1	Récipient 2	Métal à 99,5 %	
			3	4
0	6,3	8,4	traces	10,0
½	7,9	12,0	36,1	25,3
1	20,2	9,7	traces	31,1
1½	14,2	6,1	traces	38,5
2	10,4	10,0	traces	traces
2½	9,4	4,3	traces	5,0
3	4,3	8,0	traces	traces
3½	7,8	5,6	traces	traces
4	3,6	4,5	traces	traces
4½	3,4	5,2	0	0
5	3,7	3,3	0	0

Les résultats obtenus sont déroutants, la quantité d'aluminium passant dans l'eau salée, incohérente au début, semble se stabiliser de 0 à quelques milligrammes par litre.

Comme nous l'affirmions, un métal très pur n'est pas à l'abri d'une corrosion passagère. Bien mieux, il ne se comportera pas toujours de façon identique. C'est ainsi que deux disques (3 et 4) de haute pureté, provenant du même lot de fabrication se corrodent différemment, l'un d'eux subissant une corrosion plus intense que l'autre.

Il semble que par ébullition répétée dans l'eau salée, il y ait un certain « rodage » au cours duquel l'attaque est plus ou moins prononcée, puis apparaît une stabilisation de cette dernière à une valeur négligeable.

Notons cependant, que si l'on reprend la cuisson d'aliments après ces ébullitions successives et qu'ensuite on fait rebouillir de l'eau salée, les quantités d'aluminium passant dans celle-ci augmentent à nouveau et sont toujours incohérentes sans pour cela devenir excessives.

Nous verrons plus loin que l'on retrouve des quantités d'aluminium beaucoup plus faibles dans l'eau salée provenant de la cuisson d'aliments que dans l'eau salée pure.

Ebullition d'eau vinaigrée

TURAN⁶ relate qu'une solution acétique à 0,5 % ne dissout que des traces de métal lorsqu'elle a séjourné 40 heures dans un récipient en aluminium alors qu'après ébullition elle renferme 20 mg.

Nous avons fait bouillir de l'eau acidulée à l'acide acétique pendant une demi-heure. Les résultats obtenus furent les suivants :

Récipients	1	2	3	4	5
mg/litre d'Al. . . .	8,4	18,5	5,1	3,8	2,5

⁶ G. TURAN, Aluminium 12, 3 (1930).

Une fois de plus on remarquera que la quantité d'aluminium passant dans l'eau est loin d'être excessive, du moins dans des conditions culinaires normales.

Ebullition d'eau bicarbonatée et carbonatée

C'est une pratique assez répandue que d'ajouter un peu de bicarbonate ou de carbonate de sodium à l'eau de cuisson de certains légumes.

On admet en général que l'eau alcaline augmente notablement l'attaque du métal. C'est ce qui ressort notamment des rapports de J. M. BRYAN⁷ et du Ministère de la Santé d'Angleterre⁸. Le premier ayant constaté que des choux cuits dans la crème contenaient 2,4 p. p. m. d'aluminium, teneur atteignant 90,5 p. p. m. après cuisson avec addition de carbonate, le second signalant que les récipients culinaires peuvent être endommagés s'ils sont nettoyés avec un alcali.

De l'eau de distribution contenant 0,5 % de bicarbonate ou 0,5 % de carbonate bouillie une demi-heure en récipient d'aluminium nous a donné les teneurs en aluminium (mg/litre) suivantes :

Tableau 2

Corrosion de l'aluminium par le carbonate et le bicarbonate de soude

Récipients	0,5 % NaHCO ₃	0,5 % Na ₂ CO ₃
1	{ 13 (0,25 % de bicarbonate) 402	814
2		
3	48	
4	19	
5	10,7	544
	729,5	1349,5

Le comportement des récipients est tout aussi erratique que lors de l'ébullition d'eau salée; cependant on remarque que la corrosion peut devenir impressionnante et que le carbonate est beaucoup plus agressif que le bicarbonate.

Les teneurs élevées en aluminium que l'on trouve dans ces conditions fait proscrire formellement l'addition de ces produits à l'eau de cuisson des aliments préparés en récipients d'aluminium tel que cela se pratique parfois en vue de les rendre plus tendres ou de conserver leur couleur.

Cette pratique permet d'expliquer les valeurs élevées, que nous indiquons plus loin, trouvées par certains auteurs dans divers aliments préparés.

III. La cuisson de divers aliments

De nombreux auteurs se sont préoccupés de l'attaque des récipients en aluminium par les aliments. Nous com-

⁷ J. M. BRYAN, Food Investigation Special Report No. 50, His Majesty's Stationery Office, London 1948.

⁸ Ministry of Health Report: Aluminium in Food, by G. W. MONIER-WILLIAMS, London 1935.

parerons plus loin les valeurs qu'ils citent avec celles que nous avons obtenues.

Il nous faut préalablement signaler que les essais de cuisson que nous avons entrepris s'entendent pour les parties comestibles et nettoyées de l'aliment. Le processus de préparation est identique à celui que la ménagère réalise dans sa cuisine.

MONIER-WILLIAMS⁹ au chapitre qu'il consacre à l'aluminium, écrit: «Cet élément est quasi complètement absent dans les tissus animaux et végétaux... Les résultats relatant des quantités considérables d'aluminium dans les tiges et les feuilles des plantes sont généralement dus au fait que la poussière a été insuffisamment enlevée, et la teneur réelle en aluminium de tels tissus est rarement plus élevée que 5 à 10 p.p.m.»

Cette affirmation n'est pas tout à fait exacte et nous verrons que plusieurs végétaux comestibles contiennent des quantités assez notables d'aluminium. D'ailleurs, dans un travail extrêmement bien documenté et effectué de façon systématique par H. HADORN¹⁰ on relève que des légumes comme le persil contiennent 42,8 à 44,8 p.p.m. d'aluminium, les pois jaunes écosés 42,6 à 44,8 p.p.m. pour ne citer que ceux-là. La présence de ce métal dans les végétaux a d'ailleurs été relatée par de nombreux auteurs ainsi que cela ressort d'un tableau comparatif établi par HADORN.

Selon O. HÖGL¹¹ qui s'appuie sur les travaux de VON FELLEBERG et HADORN il serait erroné de croire comme de nombreux savants l'ont laissé supposer que l'aluminium n'est pas indispensable aux fonctions vitales du corps.

L'évaluation de l'aluminium effectué par des méthodes exactes dans les différents tissus des aliments a donné lieu à de très nettes différenciations. Aussi HÖGL en déduit que l'on pourrait en conclure que l'aluminium sert de matière durcissante pour les peaux et pelures rugueuses. Toutefois cette supposition devrait encore être étayée par d'autres essais.

Dans le tableau 3 ci-dessous on trouvera les quantités d'aluminium cédées par les ustensiles aux aliments. Nous avons chaque fois procédé à une cuisson témoin en récipient de verre pyrex ou de fonte émaillée. Les temps de cuisson qui figurent dans ce tableau sont ceux qui sont nécessaires pour obtenir un produit cuit à point.

Tableau 3
Cuisson d'aliments en ustensiles d'aluminium

Nature de l'aliment	Temps de cuisson (en minutes)	Récipient en pyrex ou émaillé (Al en p.p.m.)	Récipient en aluminium (Al en p.p.m.)	Aluminium cédé par le récipient (en p.p.m.)
<i>Fruits</i>				
Rhubarbe avec sucre	15	5,6	62,6	57
Rhubarbe sans sucre	15	13,3	48,7 à 40,1	35,5 à 26,8
Pommes (compote)	20	—	3,5 à 1,6	—
<i>Légumes</i>				
Pommes de terre .	60	0	0	0
Pommes de terre .	20	0	0,6	0,6
eau de cuisson .		0,6	4,2	3,6
Epluchures de pommes de terre crues		25,1		
Purée de tomates .	60	0 à 0	6,6 à 4,6	6,6 à 4,6
Epinards		15,2	17,8	2,6
eau de cuisson .		5,4	8,3	2,9
Epinards		39,5	49,6	10,1
eau de cuisson .		3,7	7,2	3,5
Choux de Bruxelles	45	3,8	3,9	0,1
eau de cuisson .		0,3	0,5	0,2
Choux rouges . . .	90	0	0	0
Choux de Savoie	60	8,1	13,9	5,8
eau de cuisson .		0,9	1,8	0,9
Choucroute	180	2,1	5,1	3,0
<i>Divers</i>				
Potage Julienne .	180	0 à 0	0,4 à 2,75	0,4 à 2,75
Potage aux tomates		1 à 1	2,2 à 4,0	1,2 à 3,0
Macaroni	45	1,5	2,3 à 6,6	0,8 à 5,1
eau de cuisson .		0,2	2,1	1,9
Riz	45	31,7	32,2 à 30,2	± 0,5

De ces nombreux essais on peut retenir:

a) Que la plupart des aliments contiennent une certaine quantité d'aluminium naturel et en ordre principal, la rhubarbe, les épinards, le riz et certains choux. Voici d'ailleurs les valeurs que nous avons obtenues par kilo d'aliment sec:

Epinard	242,5 mg à 604,9 mg
Choux de Bruxelles .	28,8 mg et 31 mg
Choux rouges . . .	traces
Pommes de terre . .	traces
Epluchures	146,7 mg
Choucroute	78 mg
Choux verts	8,1 mg
Macaroni	8,5 mg
Riz	151 mg
Rhubarbe	270,3 mg

⁹ G. W. MONIER-WILLIAMS, *Trace Elements in Food*, London 1950.

¹⁰ H. HADORN, Mitt. Lebensm. Hyg. XXXVIII, 314-53 (1947).

¹¹ O. HÖGL, Chimia 5, 239 (1951).

Tableau 4

Comparaison des résultats obtenus avec ceux de divers auteurs (valeurs données en p.p.m. sur produits tels quels)

Aliments	MELLON ¹²	BRYAN ¹³ 1948	LEHMANN ¹⁴ 1931	VON FELLE- BERG ¹⁵ 1931	MASSATSCHE ¹⁶ 1929	EASTE ¹⁷ 1930	Nos analyses 1952
Rhubarbe	40,9	41,8				109,7	40,1 à 48,7
Pommes	112,7 (apple butter)			6—11	24—29		1,6 à 3,5 (compote)
Tomates	4,36 à 15,6		0 à 1,6				4,6 à 6,6
Choucroute				4,4			5,1
Eau distribution . . .				1,8 à 9,8	0,7 à 17	34,9	4,5 à 20,5
Potage						4276	0,4 à 4,0
Choux dans la crème .	90,8	2,4 90,5 + carbo- nate)					

b) Dans le cas de la pomme de terre, l'épluchure cependant bien lavée contient ce métal en quantité notable. Cependant nous ne trouvons pas une valeur aussi élevée que HADORN qui indique 1730, 1880 et 1450 par kilo de matière sèche alors que nous ne trouvons que 146,7 mg.

c) L'aluminium entraîné par corrosion des récipients est minime et parfois de loin inférieur à la teneur naturelle, sauf en ce qui concerne la rhubarbe qui montre une agressivité assez forte.

d) Les eaux de cuisson cependant salées contiennent en général beaucoup moins d'aluminium que les eaux salées bouillies sans aliments. Ce phénomène ressort très clairement si l'on rapproche les résultats du tableau 3 de ceux relatés dans les essais effectués avec de l'eau salée. Le rôle protecteur de l'aliment vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium est ainsi établi.

HÖGL (*loc. cit.*) fait remarquer que certains produits plus particulièrement ceux qui contiennent des graisses ou des albumines en grande quantité absorbent des traces à peine perceptibles d'aluminium.

D'un autre côté, selon le même auteur, les aliments contenant des sels, n'agissent pas d'une manière agressive sur les ustensiles en aluminium. Et il affirme que même dans les cas les plus défavorables (produits fortement acides) l'augmentation de l'aluminium reste toujours relativement très faible.

C'est à une conclusion similaire que nous arrivons lorsque nous examinons les résultats obtenus pour les divers aliments.

Il nous a paru intéressant d'établir une comparaison entre les valeurs trouvées par divers auteurs et nous pour des aliments semblables. Ces valeurs sont données au tableau 4.

Dans l'ensemble les valeurs trouvées sont assez semblables et démontrent nettement que la présence d'aluminium dans les aliments préparés est très faible. Sauf

s'il s'agit de certains aliments acides comme la rhubarbe, *apple butter*, ou bien dans le cas d'incorporation de carbonates comme pour les choux dans la crème.

Des aliments tels que la choucroute ou les tomates qui sont parfois signalés dans la littérature comme étant fortement agressifs vis-à-vis de l'aluminium, en réalité ne le sont pas. C'est ainsi que la choucroute dont la cuisson a duré trois heures n'a enlevé au récipient que 3 p.p.m.

Si l'on considère la quantité d'aluminium ingéré au cours d'un repas, même copieux, on constatera que l'accroissement de cette quantité par rapport à l'aluminium naturellement présent dans les aliments sera très minime, et ne saurait donner lieu à des phénomènes d'intoxication ou à l'apparition de maladies.

Il nous faut dire un mot de certains chiffres avancés par EASTE. Ce dernier a effectué en 1930 divers essais de cuisson d'aliments en récipients d'aluminium et ses résultats ont été repris dans la monographie de LE HUNTE COOPER intitulée *The Danger of Food Contamination by Aluminium* (3^e ed., London 1932).

Le moins que l'on puisse dire c'est que les valeurs avancées sont ahurissantes.

C'est ainsi qu'il trouve pour des groseilles vertes de 0,441 g à 2,211 g d'aluminium par litre et pour un potage 4,276 g par litre (300 grains par gallon)!

Imaginons cette quantité énorme d'aluminium sous forme d'un sel quelconque, nous croyons bien qu'un tel aliment dans ces conditions devient immangeable par suite de l'astringence communiquée par ce sel.

Nous avons essayé des cuissons similaires pour arriver à obtenir une quantité aussi extraordinaire d'aluminium dans les aliments, mais nous n'y sommes pas parvenus, loin de là.

Une seule explication est possible, c'est que EASTE ait cuit certains de ses aliments en présence de carbonate de soude. En effet, nous avons vu combien cette façon de procéder est agressive pour l'aluminium et encore faudrait-il supposer que l'eau carbonatée ait été bouillie avant d'y jeter l'aliment.

¹² est repris du travail de FORCE (*loc. cit.*).

¹³, ¹⁷ sont cités d'après M. CLEMENT (*loc. cit.*).

¹⁴, ¹⁵, ¹⁶ sont repris de HADORN (*loc. cit.*).

IV. La cuisson du lait et le nettoyage des récipients en aluminium

La cuisson du lait dans des poêlons d'aluminium mérite une attention plus spéciale pour deux raisons.

La première raison c'est que cet aliment est consommé en grande quantité par les enfants et M. CLEMENT (*loc. cit.*) relate que les recherches d'ordre médical ont démontré que les bébés peuvent être particulièrement sensibles à l'empoisonnement par l'aluminium. En conséquence, dit l'auteur, les mères feraient bien de ne jamais bouillir le lait dans des poêlons en aluminium.

La seconde raison c'est que la presse a signalé l'intoxication, au cours de l'été 1952, de 175 enfants d'une colonie de vacances à Biccari, province de Foggia dans le sud de l'Italie, et attribuait ce malheur à des sels d'aluminium qui se seraient formés dans le lait contenu dans un récipient d'aluminium.

Or l'enquête menée par les services officiels compétents a montré que l'intoxication avait été due à de la négligence dans la préparation, à partir de lait en poudre, du lait destiné au petit déjeuner des enfants. Au lieu de le faire le matin même, le personnel de cuisine avait la veille déjà délayé la poudre de lait dans de l'eau contenue dans un récipient d'aluminium et abandonné pour la nuit le liquide dans la cuisine. Rien d'étonnant alors à ce que, sous l'action de la forte chaleur, une fermentation exagérée se soit déclanchée. Il est médicalement bien connu que certains agents de fermentation anormale du lait (Bactéries des genres *proteus*, *coli*, *perfringens*...) secrètent des produits toxiques auxquels les enfants sont particulièrement sensibles et réagissent, après ingestion de ce lait, par des troubles gastriques ou intestinaux. Les symptômes d'intoxication observés à Biccari étaient précisément de cette nature: les enfants souffraient de gastrites accompagnées de quelques manifestations d'entérite. On peut donc attribuer sans ambiguïté au lait avarié la cause de l'intoxication.

Il est cependant intéressant, et aussi afin de réfuter les arguments de M. CLEMENT, de vérifier si et dans quelle mesure l'aluminium pourrait être attaqué par le lait.

VON FELLEBERG (*loc. cit.*) signale que le lait ne se charge que de traces d'aluminium et KOHN-ABREST (*loc. cit.*), en conclusion de ses recherches, affirme que l'aluminium peut servir sans inconvénient pour l'hygiène, au transport et à la manipulation du lait. La quantité d'aluminium pouvant passer dans celui-ci du fait d'un contact pendant 24 heures consécutives ne dépassant pas, calculée d'après ses expériences, 1,5 mg par litre de lait.

De leur côté HENDRICKX et DE VLEESCHAUWER¹⁸ dans une étude sur la corrosion des métaux dans l'industrie laitière, indiquent en ce qui concerne l'aluminium poli, les attaques suivantes (pour un lait à 18° Dornic).

Essais poursuivis pendant vingt jours:

à 5°C la perte de poids du métal est de 3 mg par m²

à 20°C la perte de poids du métal est de 5 mg par m²

¹⁸ H. HENDRICKX et A. DE VLEESCHAUWER, Med. Land. Hog. En Opz. van de Staat te Gent, Part XVII, No. 2, 293 (1952).

à 50°C la perte de poids du métal est de 8 mg par m²

à 80°C la perte de poids du métal est de 17 mg par m²

et ils concluent que l'aluminium est peu corrodé à basse température et basse acidité. Ils notent également qu'il est fort attaqué par les produits alcalins.

Remarquons que le cas le plus défavorable signalé par les auteurs, donne lieu à l'apparition d'environ 1,5 mg d'aluminium par litre de lait séjournant dans un récipient de grandeur normale.

Nous avons procédé à l'ébullition de lait dans divers récipients d'aluminium. L'aliment fut analysé immédiatement après ébullition, ainsi qu'après repos de 24 heures dans les récipients.

Notons que le lait bouilli en poêlon émaillé est exempt d'aluminium.

No. des récipients	1	2	3	4	5
mg/litre Aluminium après ébullition	nihil 2,3	traces 1,1	—	2,05	1,95
idem après repos de 24 heures	1,6 3,9	3,8 3,5	2,9	3,5	2,70

Ainsi donc immédiatement après la cuisson le lait peut contenir de quelques traces à 2,5 p.p.m. d'aluminium.

On constate que le séjour du lait durant 24 heures dans le poêlon provoque un léger accroissement, la teneur du lait atteignant 3 à 4 p.p.m. L'augmentation est donc minime.

Cette faible teneur ne peut être une cause d'intoxication. On s'est demandé si le nettoyage du poêlon pouvait être une cause. En effet, après ébullition de lait le fond du récipient est souvent recouvert d'une couche adhérente de particules de caséine que l'on ne peut détacher qu'en utilisant une éponge de laine de fer ainsi qu'un produit détergent actif.

Pour cette raison nous avons fait procéder à un nettoyage énergique des récipients utilisée dans les essais précités à l'aide d'un détersif alcalin.

Ensuite nous avons fait bouillir de l'eau dans les poêlons et dosé l'aluminium entraîné.

No. du récipient	1	2	3	4	5
Premier nettoyage	6,6	23,9	20,9	1,35	1,50
Second nettoyage	17,6	11,9	26,9	nihil	nihil

Un nettoyage brutal des ustensiles en aluminium peut donc provoquer le passage du métal dans les aliments qui y seront cuits ultérieurement. Toutefois la teneur n'est pas encore excessive et loin de celle indiquée par EASTE (*loc. cit.*) lequel au cours de ses essais signale qu'en chauffant du lait dans un poêlon d'aluminium une quantité considérable de métal passe dans le lait. Il a

obtenu 1,995 g d'aluminium par litre! Or nous n'avons atteint des quantités de cet ordre de grandeur qu'en faisant bouillir de l'eau carbonatée.

On sait que pendant la période chaude, le lait s'altère avec rapidité, si l'on ne prend pas certaines précautions en temps opportun. Parfois des laits acceptables coagulent dès qu'on les chauffe. On remédie à cet inconvénient par addition, au lait, de phosphate de soude, citrate de soude ou bicarbonate de soude. Cette pratique n'est pas tolérée dans le cas des laits destinés à la consommation en nature. On l'utilise dans certains cas pour le lait destiné à la fabrication du beurre ou d'autres dérivés.

J. M. PERRIN et P. PERRIN¹⁰ signalent que les bicarbonates alcalins sont souvent ajoutés à la dose de 1-2 grammes par litre. Dans quelles proportions l'attaque de l'aluminium sera-t-elle accentuée par cette addition?

C'est ce que nous avons voulu voir en procédant à l'ébullition d'un lait contenant 1 g/litre de bicarbonate de soude. L'analyse de ce lait a été faite immédiatement après la cuisson et ensuite après repos de 24 heures. Un essai similaire a été effectué avec du carbonate de soude.

En vue de comparer les doses d'aluminium passant dans le lait, on a fait bouillir de l'eau, contenant les mêmes quantités d'alcalis, pendant 5 minutes. Les résultats sont reportés au tableau 5.

Tableau 5
Ebullition de lait en présence d'alcalis

Nature de l'essai	Récipient 1		Récipient 2	
	analyse immédiate	analyse après 24 h.	analyse immédiate	analyse après 24 h.
Eau + 1 % bicarbonate	traces	39,0	traces	27,3
Lait + 1 % bicarbonate	2,2	5,2	1,8	3,4
Eau + 1 % carbonate	57,75	125,4	46,0	102,4
Lait + 1 % carbonate	4,70	7,95	3,3	7,15

La présence de carbonate ou de bicarbonate dans le lait n'a pour effet que d'augmenter légèrement la teneur en aluminium. Bien mieux si nous comparons les résultats à ceux d'eau alcaline de même teneur en bicarbonate et bouillie dans les mêmes conditions, nous constatons que la corrosion due aux alcalis est enrayée dans une très large mesure.

Cette constatation confirme notre thèse et celle de HÖGL à savoir que certains aliments jouent un rôle protecteur dans la corrosion des récipients en aluminium.

Nous voyons donc que la cuisson du lait effectuée normalement ne donne pas lieu à l'apparition d'aluminium en quantités que l'on pourrait appeler toxiques. Les

¹⁰ J. M. PERRIN et P. PERRIN, *Guide Pratique pour l'analyse du lait*, Paris 1909.

résultats avancés par EASTE, ainsi que ceux provoquant les intoxications relatives ne peuvent s'expliquer. Ils doivent avoir une autre cause qu'une simple attaque par ébullition.

D'ailleurs la quantité d'aluminium relatée par EASTE aurait pour effet de modifier profondément les qualités organoleptiques du lait consommé.

V. Conclusions

Sur la base des nombreux essais que nous avons réalisés que doit-on conclure?

En premier lieu il s'agit de se préoccuper des quantités d'aluminium que l'on pourrait ingérer. Or à ce sujet on rencontre dans la littérature des valeurs quotidiennes très variables.

C'est ainsi qu'en 1928 SMITH l'évalua à 500 mg, BETTS à la même époque estime que l'ingestion quotidienne d'aluminium est de 777 mg à 972 mg en comptant le pain qui en Amérique est préparé en utilisant un levain à base d'alun, enfin TURAN en 1930 l'évalua à 100 mg. Cette valeur s'entend uniquement pour l'aluminium apporté par la vaisselle.

Ces chiffres sont surfaits et nous pouvons nous rallier à l'opinion de H. HADORN (*loc. cit.*) selon laquelle une alimentation sans utilisation de récipients en aluminium apporte dans l'organisme 1,5 à 10 mg d'aluminium et l'apport supplémentaire dans le cas d'utilisation de tels récipients sera de 0,1 à 8 mg par jour.

Effectivement, nous pouvons conclure de nos essais que les aliments cuits dans la vaisselle en aluminium ne verront leur teneur augmenter que dans une faible mesure.

Est-ce à dire que dès lors on peut impunément utiliser ce métal dans la cuisine?

Nous sommes d'avis que malgré l'abondante littérature sur la non-toxicité de l'aluminium introduit dans l'organisme il faut toujours veiller à limiter son ingestion. Cette dernière pouvant être importante dans les cas suivants:

1. Lors de la préparation de produits de boulangerie à l'aide de levains à base d'alun. La législation belge défend expressément l'utilisation de tels levains. Nous ne pouvons que nous montrer d'accord à ce point de vue, car sur la base du rapport du Ministère de la Santé de Grande Bretagne (*loc. cit.*) les poudres fermentantes à base d'alun peuvent introduire dans le pain environ 0,05 % d'aluminium soit 500 p.p.m.

2. La cuisson de fruits acides augmente le taux d'aluminium.

3. La pratique de l'emploi de carbonates ou de bicarbonates alcalins peut être la cause d'une présence abondante d'aluminium dans les aliments, principalement lorsque les aliments sont jetés dans l'eau bouillante.

Nous estimons que rien ne s'oppose à l'emploi de récipients en aluminium dans le ménage, mais il y a certaines précautions indispensables à prendre et pour cela il faut

draît éduquer la ménagère. Ce rôle revient aux fabricants et aux vendeurs d'ustensiles en aluminium.

Nous recommanderons donc aux usagers des récipients en aluminium:

1. De ne pas cuire d'aliments dans un récipient neuf sans y avoir fait bouillir préalablement de l'eau, de façon à éliminer la petite quantité d'aluminium entraînée au cours de la mise en service.

2. De proscrire radicalement l'emploi de carbonates ou bicarbonates alcalins en vue de rendre les aliments plus tendres ou de conserver leur couleur naturelle.

3. De ne jamais nettoyer les récipients avec des mordants, principalement les alcalis qui ne contiennent pas d'inhibiteurs (Silicate de sodium...). Si l'emploi de la soude de ménage est donc à éviter, on peut par contre recourir à d'autres produits détergents spéciaux qui n'attaquent pas l'aluminium.

4. De maintenir les récipients en parfait état de propreté.

5. D'accorder la préférence à des ustensiles fabriquées avec de l'aluminium de haute pureté.

Si ces quelques précautions élémentaires sont prises, rien ne s'opposera à l'emploi de récipients en aluminium,

car nos expériences ont prouvé que dans ces conditions l'aluminium passant dans les aliments sera en minimes quantités, lesquelles ne présentent aucun caractère de toxicité.

Remarquons pour terminer que la Société des Experts Chimistes de France, fixant la teneur maximum en aluminium des aliments conservés, tolère des valeurs qui sont bien supérieures à celles que l'on pourrait rencontrer dans la pratique culinaire.

Ces chiffres admis, qui ont fait l'objet de recherches nombreuses, parlent en faveur de la non-toxicité du métal aux doses quotidiennes pouvant être ingérées par suite de la préparation des aliments dans des ustensiles en aluminium.

Signalons que l'on trouvera une documentation abondante au sujet de l'influence de l'aluminium sur l'organisme humain dans les articles de L. TRUFFERT²⁰ et H. HADORN (*loc. cit.*).

Monsieur R. VERDICKT, Chimiste en notre laboratoire, a collaboré aux nombreuses analyses nécessitées par le présent travail.

²⁰ L. TRUFFERT, Ann. Fals. Fraudes 1950, 346

Préparation des alcools gras par hydrogénation catalytique sous haute pression *

Par R. J. HAEFELI

De Roll S.A. à Zurich

Ces dernières années, les alcools gras sous forme de sulfate ont trouvé une application très étendue soit, comme agents mouillants ou détergents, soit en partie comme remplaçants des savons, vu l'avantage considérable qu'ils ont d'être insensibles à la dureté de l'eau et la possibilité d'être utilisés en milieu acide.

A la même époque les alcoylarylsulfonates commencent à concurrencer les dérivés sulfatés des alcools gras, du fait que ces derniers furent synthétisés en partant des produits dérivant de l'industrie pétrolière.

La préparation des alcools gras par réduction du groupe fonctionnel COOH en groupe fonctionnel hydroxyle OH se fait de deux manières:

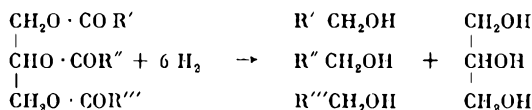
a) Par réduction d'un ester avec du sodium métallique. Cette méthode, décrite par BOUVEAULT et BLANC, consiste à réduire le groupe fonctionnel carboxyle d'un ester par le sodium métallique en milieu alcoolique. Cette méthode est connue depuis longtemps et très répandue dans la synthèse organique des laboratoires. Bien que ce procédé soit délicat, il a trouvé une application industrielle.

b) Par réduction d'un ester, triglycéride ou acide gras sous haute pression d'hydrogène, en présence de catalyseur. Cette méthode, décrite en 1931 par ADKINS en Amérique et par SCHRAUTH en Allemagne, consiste en une réduction catalytique du groupe fonctionnel carboxyle sous forme d'ester ou d'acide en groupe hydroxyle à

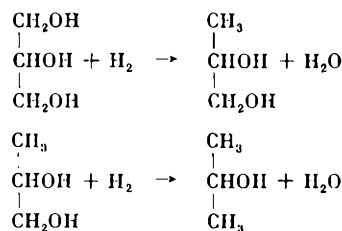
haute pression et température élevée. La pression d'hydrogène peut facilement monter à 300 atm et la température de réaction varie entre 280 et 320°C. Le rendement atteint 95 % et plus.

Les équations suivantes montrent d'une manière générale et qualitative la réduction du groupe fonctionnel carboxyle.

a) Triglycérides et esters



Dans le cas des triglycérides, la glycérine obtenue est réduite parallèlement en passant du glycol propylénique en alcool isopropyllique avec formation d'eau:

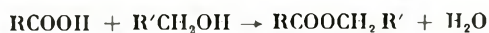


b) Acides gras



d'où il y a formation de produits intermédiaires par estérification de l'alcool formé avec de l'acide non réduit.

* Communication présentée au 26^e Congrès International de Chimie Industrielle à Paris, le 23 juin 1953.



L'ester ainsi formé se comporte de la même manière que les glycérides indiquée ci-dessus.

Un ester pur, par exemple celui d'alcool butylique avec de l'acide gras, a l'avantage de ne pas former d'eau pendant la réduction. L'eau en certaine quantité ralentit et empêche même la réduction et de ce fait on est contraint de l'enlever dès qu'elle est formée.

A titre d'exemple nous pouvons dire qu'avec une huile de coco pure et raffinée, on peut facilement obtenir des alcools gras ayant un indice de saponification de 3 à 5 et un indice d'acidité de 0,1 à 0,2.

Le catalyseur

Pour préparer différents alcools gras on a essayé un grand nombre de catalyseurs, soit sous forme de métaux, d'oxydes de métaux et même de sulfures. A la suite de résultats obtenus lors de la préparation de ceux-ci, la composition du catalyseur indiquée par ADKINS a donné des résultats techniquement positifs. ADKINS l'indique globalement comme CuCrO .

Ce catalyseur, qui d'après nos recherches, correspond approximativement à la formule $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO}$ peut se préparer de la manière suivante:

On dissout Cr et Cu en quantité équimoléculaire. Le Cr est employé soit sous forme d'oxyde chromique, soit sous celle de chromate ou bichromate. Le Cu pour sa part est employé sous forme de nitrate ou de sulfate. En employant du sulfate de cuivre, on doit laver le précipité du catalyseur à l'eau jusqu'à disparition d'ion sulfate.

Une fois les métaux Cu et Cr en solution, ils sont précipités par de l'ammoniaque. Comme cette réaction est très exothermique et sujette à des variations de tempéra-

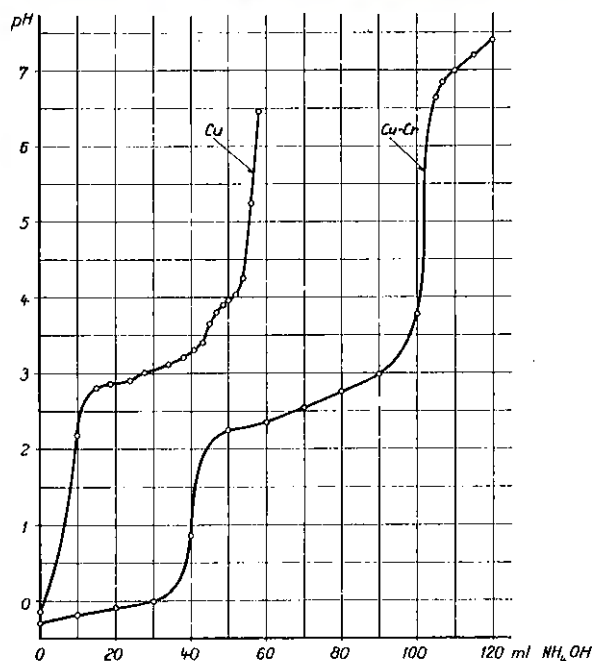
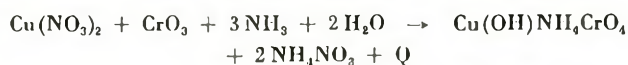


Fig. 1

ture lors de la précipitation, on emploie en général de l'ammoniaque diluée et on évite tout changement de température.

La fig. 1 nous montre le changement du pH en fonction de l'addition de l'ammoniaque lors de la précipitation du catalyseur. A titre de comparaison nous avons ajouté à la fig. 1 la courbe de neutralisation du nitrate de cuivre.

La réaction chimique correspond à l'équation suivante:



Toutefois on remarque que la teneur du précipité en chrome ne correspond pas tout à fait à la formule $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$.

Nous tenons à indiquer la suite du changement de couleur de la solution pendant l'addition d'ammoniaque: celle-ci reste jaune pâle jusqu'au pH 4,5 environ pour virer au bleu vert foncé.

La courbe suivante nous montre le changement de la quantité du catalyseur lors de la précipitation.

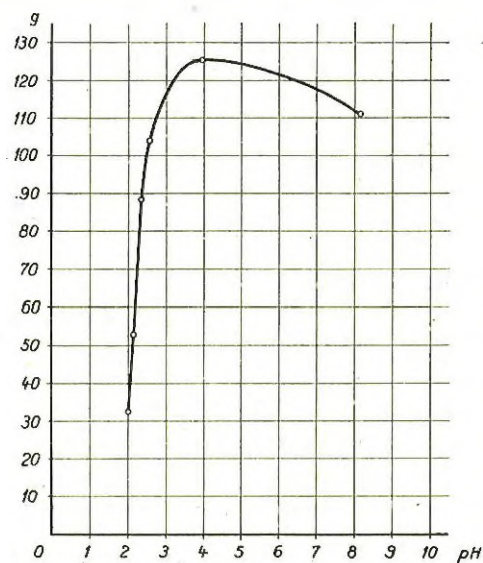


Fig. 2

Différents précipités ont été analysés, mais seul celui correspondant à la formule donnée ci-dessus nous intéressait.

Ce précipité est brun clair.

En ajoutant un excès de NH_3 on constate un changement de couleur de la solution jaune en bleu-vert foncé, d'où on peut déduire que le cuivre précipité se redissout en formant soit le complexe d'hydroxyde de cupridiamine ou celui de cupritetramine. On peut déduire le même fait des fig. 1 et 2, car la solution passe d'un milieu peu temponé dans un fortement temponé tout en diminuant la concentration d'ion H.

Comme nous l'avons vu, d'après l'équation indiquée ci-dessus, la précipitation du catalyseur est une réaction fortement exothermique. En tenant compte de ceci, il faut, lors de l'addition de l'ammoniaque, éviter tout changement de températures, sinon le précipité devient

non-homogène et d'une forme cristalline ne s'appliquant pas bien à la calcination. Or, en séchant ce dernier, il peut se produire une calcination partielle prématurée et il n'est plus possible de le transformer en catalyseur sous forme active désirée.

Le précipité brut correspond, après lavage, approximativement à la formule théorique $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ comme indiqué plus haut. Le lavage à l'eau consiste à enlever le NH_4NO_3 formé lors de la précipitation. Ce lavage est une opération très délicate.

Le précipité ainsi obtenu est séché. Sa teinte vire vers le rouge-brique. Le produit séché doit être moulu. Celui-ci séché et moulu, est très hygroscopique. On calcine ce produit pour le transformer en catalyseur actif. La température initiale pour cette transformation est en général supérieure à 200°C et dépend de l'humidité et de la finesse des cristaux. La calcination est une réaction très exothermique et la température maximale dépasse facilement 500°C comme le montre la courbe suivante:

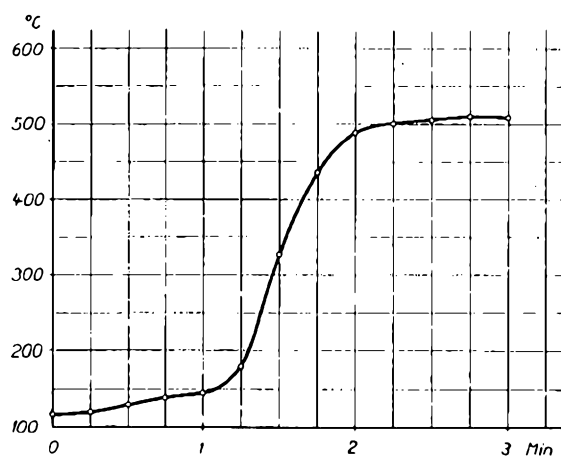
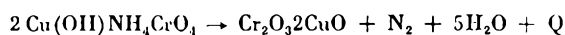


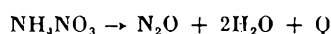
Fig. 3

Dans la fig. 3 la courbe indique les variations de la température pendant la calcination. Ces températures ont été mesurées par un thermo-élément approprié. La calcination se démontre de la manière suivante:

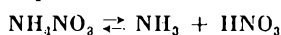


On peut nettement déceler à côté du N_2 et en quantité appréciable le NO_2 . Il faut donc supposer que le NH_4 contenu dans la formule $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ se décompose par étapes en passant de l'oxyde d'azote au dioxyde d'azote. Cela dépend surtout de la température de réaction.

Si le précipité contient encore du nitrate d'ammonium, ce qui est possible lorsqu'on emploie du nitrate de cuivre comme produit de départ, il y aura lors de la calcination, formation de N_2 , N_2O , NO , NO_2 et H_2O comme l'indique l'équation suivant:



et d'autre part par dissociation:



d'où et par décomposition il y a formation d'oxydes d'azote.

L'aspect du produit fini, de bonne qualité, est mat comme du velours et d'une couleur bleue-noire. Une autre couleur que celle-ci indique une calcination insuffisante ou trop poussée. Nous en parlerons plus tard.

En partant des quantités équimoléculaires du Cu et du Cr l'analyse du catalyseur fini nous indique la composition suivante:

Cu: 39,9%

Cr: 29,2%

au lieu de Cu: 40,8%

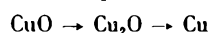
Cr: 33,5% théoriquement

L'analyse du catalyseur se fait facilement en dissolvant ce dernier dans de l'acide perchlorique; on peut déterminer le Cu et le Cr soit par titrimétrie ou par gravimétrie.

Il est également possible de dissoudre le catalyseur dans de l'acide sulfurique à 40 % et l'analyse s'exécute à peu près de la manière indiquée ci-dessus.

Nous avons tenu à analyser le catalyseur aux rayons X et il s'ensuit que la composition de celui-ci ne correspond pas à un réseau cristallin uniforme et facilement décelable. Par contre un catalyseur employé une fois seulement est totalement différent de celui de départ. A l'emploi il se transforme en une autre forme cristalline. Dans celle-ci on constate la présence de Cu_2O , CuO et Cu . La transformation va si loin que le catalyseur ne contient finalement, pour ainsi dire, que du Cu et très peu de Cu_2O . A ce stade il est inutilisable.

On peut donc déduire de ceci que pendant la catalyse l'oxyde de Cu se réduit d'après le schéma suivant:



Lors de nos expériences on n'a constaté aucun changement en ce qui concerne l'oxyde chromeux.

En respectant les conditions exactes et bien définies lors de la fabrication, la qualité égale des produits de départ donne des catalyseurs de même activité. Toutefois il est recommandable d'employer les produits les plus purs comme matériel de départ.

Réduction du groupe carboxylique



La réduction se fait à différentes températures, différentes pressions d'hydrogène et en quantités variables de catalyseur. Toutefois en ce qui concerne la température, elle est très limitée. Au-dessous de 280°C la vitesse de réaction diminue considérablement, par contre au-dessus de 320°C il y a formation de paraffines. Cette formation empêche l'emploi de l'hydrogène et réduit l'alcool déjà obtenu. Le dosage quantitatif des paraffines dans des alcools supérieurs se fait facilement par chromatographie comme suit:

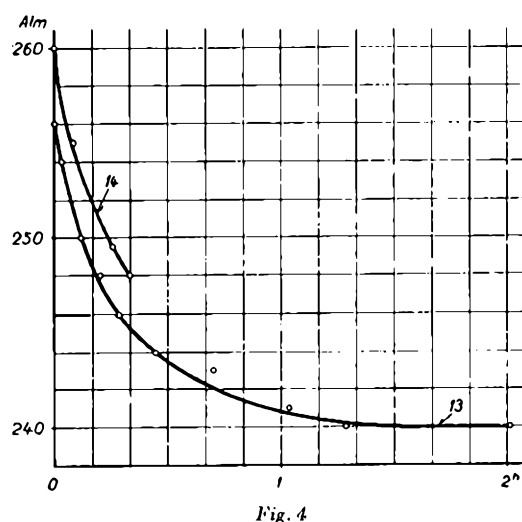
On dissout dans de l'éther de pétrole une quantité connue d'alcool gras et on laisse passer cette solution à travers une colonne de chromatographie contenant du gel de silice approprié qui retient toutes les molécules ayant un groupe actif. Dans la solution qui a traversé la co-

bonne chromatographique se trouvent les paraffines. La méthode est très exacte aussi longtemps que les paraffines ne contiennent pas de corps volatiles.

Cette méthode, que nous avons essayée et que nous approuvons, est plus simple et plus rapide que celle par estérification des alcools gras avec l'acide borique. Il est à remarquer que les éthers éventuellement formés lors de l'hydrogénation sont dosés simultanément avec les paraffines. Un alcool gras de bonne qualité ne contient pas plus de 0,8 à 2 % de paraffine. Toutefois certains produits techniques en contiennent plus que 2 % ce qui ne gêne pas la sulfatation.

Pour accélérer l'hydrogénation, on réduit souvent le groupe fonctionnel carboxyle à des températures favorisant d'une manière minime la formation de paraffine.

La figure suivante nous montre l'absorption de l'hydrogène en fonction du temps et à une température déterminée. Dans les conditions expérimentales où l'hydrogénation a été poussée, la teneur en paraffine varie entre 0,7 et 0,8 %.



Les deux courbes dessinées dans la fig. 4 indiquent des essais faits dans les mêmes conditions à des pressions différentes de 4 atm. Cette différence n'a aucune influence sur la vitesse de réaction. Si pour l'un des essais la durée de réduction est de deux heures, pour l'autre elle n'est que de vingt minutes. Les résultats sont les suivants:

No.	Indice d'acidité	Indice de saponification	Paraffine
13	0,21	4,28	0,8 %
14	0,54	13,94	

Comme nous l'avons déjà indiqué, la température de calcination influence l'activité du catalyseur de sorte que nous avons préparé pour cela des catalyseurs de composition égale, mais calcinés à différentes températures. Pour ces calcinations nous avons tenu compte de plusieurs conditions expérimentales, afin que la chaleur libérée n'influence pas la température de calcination. Les températures de calcination sont:

- a) 220 °C
- b) 300 °C
- c) 500 °C
- d) 800 °C

La couleur du catalyseur a) est noire avec reflet brun. Celle du catalyseur d) est nettement verte. Il s'agit là du $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{O}_2$ obtenu par calcination trop élevée.

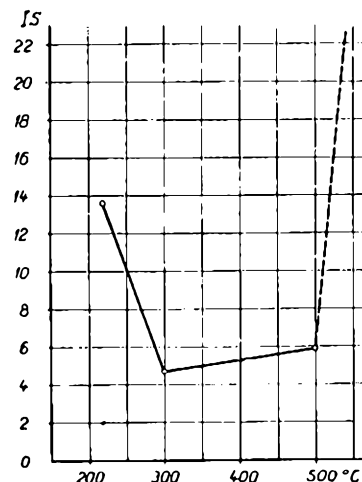


Fig. 5

La courbe ci-dessus nous montre clairement l'influence de l'activité du catalyseur sur la réduction.

L'activité réduite du catalyseur a) est due à la décomposition de la partie non calcinée dans celui-ci. Ces parties se réduisent et forment directement du Cu et des oxydes d'azote qui sont nuisibles à la catalyse. Dans ces conditions le cuivre réduit est inactif.

Le catalyseur d) par contre n'a aucune activité.

Lorsque la température de calcination est au-dessous de 550 °C le catalyseur est actif. Aux mêmes conditions l'huile de coco et l'huile de palme donnent des résultats semblables.

Nous tenons encore à indiquer qu'en ajoutant à l'huile à hydrogéner 2,5 % de sel de fer de l'acide linoléique, il n'y a aucune diminution directe de rendement. De plus, le contact prolongé d'une poudre de fer avec de l'huile de coco à 90 °C n'a montré aucune variation de rendement.

Pour terminer, il faut donc déduire que dans des conditions bien déterminées ni le fer, ni des sels de fer et d'acides gras n'influencent la réduction, aussi longtemps qu'il s'agit de quantités admises et en employant le catalyseur décrit ci-dessus.

Les essais, faits à des pressions variant de 20 atmosphères, nous montrent que la vitesse de la catalyse est très peu influencée.

Les réductions techniques se font soit par procédé discontinu, semi-continu ou continu que l'on choisit d'après la qualité et la quantité d'alcools gras à obtenir. Dans ces trois cas on préfère employer le catalyseur sous forme dispersée nous permettant de varier selon désir la quantité à employer. De plus, il possède au moins la même activité que le catalyseur solide.

La lutte contre les maladies de l'accouchement à l'aide des médications modernes

La médecine moderne, qui se tient prête devant une population mondiale toujours grandissante, est en train de remporter des succès éclatants contre les principales maladies de l'accouchement. Selon des rapports récents, les plus nouveaux parmi les antibiotiques, lorsqu'ils sont utilisés en même temps que les dernières méthodes de soins à l'accouchement, réussissent à réduire la mortalité chez la mère et chez l'enfant à un degré qui n'a jamais été égalé dans toute l'histoire de la médecine.

Le nombre des cas d'infection, qu'on estimait autrefois responsable de 30% des décès au cours d'accouchements, est maintenant grandement réduit. Ce fait est illustré dans une communication récente d'un médecin allemand qui a rapporté devant une réunion de la Société des Gynécologie de l'Allemagne du Nord-Ouest que pas un seul cas de fièvre puerpérale ne s'était déclaré dans la ville très peuplée de Hambourg depuis 1950. Par comparaison, a souligné le Dr W. SCHULTZ, cette dangereuse infection, qui se répand dans le corps de la mère affaibli par l'accouchement, avait fait perdre la vie à 200 femmes de cette ville en 1921.

Ces constatations encourageantes sont semblables à celles de deux spécialistes nord-américains qui ont déclaré, à la suite d'une étude sur plus de 400 cas d'infections puerpérales traités à la terramycine et autres antibiotiques, que les infections à l'accouchement sont maintenant réduites «à l'étrange position d'un facteur

d'importance mineure dans la mortalité maternelle». Ces médecins, les docteurs E. SATTENSPIEL et R. F. CHESLEY, rapportent dans un numéro récent du «Bulletin of the Margaret Hague Maternity Hospital» que la thérapeutique à la terramycine, lorsqu'ils l'ont employée, a réussi dans le traitement de 95% des femmes atteintes de l'infection.

En plus qu'ils combattent l'infection, les antibiotiques se sont révélés utiles dans le traitement de ce qu'on appelle «la toxémie de la grossesse», état mal connu et dangereux considéré comme responsable de plus d'un quart des décès maternels.

Dans la lutte contre la toxémie, maladie qu'on pense être imputable à l'accumulation des substances toxiques dans le sang des femmes enceintes, on s'attend à voir, des progrès importants être réalisés à la suite de la découverte que la pénicilline et la terramycine sont toutes deux capables de venir à bout des graves symptômes de cette maladie.

Les docteurs G. V. SMITH et D. E. REID, qui ont traité 13 malades de la toxémie avec ces antibiotiques, communiquent dans le journal «Obstetrics and Gynecology» que la thérapeutique à la terramycine et à la pénicilline avait réussi dans tous les cas où les méthodes thérapeutiques habituelles n'avaient pas été capables d'enrayer les progrès de la maladie.

Medical and Pharmaceutical Information Bureau, New York

Chronique Chronik Cronaca

Akademische Ehrung. Prof. Dr. E. GÄUMANN, ETH Zürich, ist zum Ehrendoktor der Sorbonne ernannt worden. E. H.

Wilhelm Klemm. Der Vorsitzende der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Prof. Dr. Dr. rer. nat. h. c. W. KLEMM, Münster in Westfalen, wurde von der Technischen Hochschule Darmstadt zum Dr. rer. nat. ehrenhalber ernannt. Die Laudatio hebt besonders seine Verdienste um die Anwendung magneto-chemischer Messungen für die Strukturermittlung chemischer Verbindungen hervor. M. L.

Strahlungsforscherkonferenz. In Bern tagte eine von Nobelpreisträger Professor F. C. POWELL aus Bristol einberufene und präsierte internationale Strahlungsforscherkonferenz. E. H.

Zinnforschung. Das «Centre d'Information de l'Etain» in Brüssel hat in der ETH in Zürich einen Vortragszyklus über die neuen Ergebnisse der Zinnforschung durchgeführt. Behandelt wurden besonders das Galvanisieren mit Zinnlegierungen und die elektrolytische Verzinnung. E. H.

Technische Klassifizierung, Technologie und Anwendung des Naturkautschuks. Am 8. Juni 1953 fand in Delft (Rubber-Stichting) eine Expertenkonferenz statt, die sich mit den Fortschritten auf dem Gebiet der technischen Klassifizierung von Naturkautschuk befaßte. Zweck der Klassifizierung ist, den

Verarbeiter eindeutig und zuverlässig über die gelieferte Kautschuksorte zu informieren. – Vom 7. bis 9. Oktober wurde am gleichen Ort ein internationales Kolloquium über die «Fortschritte auf dem Gebiet der Kautschuktechnologie» und anschließend eine internationale Tagung über «Neue Erfindungen in der Naturkautschukanwendung» abgehalten. E. H.

25 Jahre Institut für Apparatebau und Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Karlsruhe. Am 1. Oktober 1953 versammelten sich auf Einladung der Dechema, der VDI und des VDMA in Karlsruhe etwa siebenhundert Fachleute des In- und Auslandes zur Feier des 25jährigen Bestehens des Institutes für Apparatebau und Verfahrenstechnik der TH Karlsruhe. In dem Vortrag von Dr. BORSCHKE, Essen: *Die Entwicklung der Forschung auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens und der Verfahrenstechnik*, wurde offenbar, daß hier eigentlich zugleich der 25. Geburtstag eines neuen Wissenszweiges gefeiert wurde. E. H.

Internationale Tagung für Photographie. Anlässlich ihres hundertjährigen Bestehens lud die «Royal Photographic Society of Great Britain» zu einer internationalen Konferenz für wissenschaftliche und angewandte Photographie ein. Die Tagung fand mit starker Beteiligung vom 19. bis 25. September 1953 in London statt. Es wurden mehr als hundertfünfzig Vorträge gehalten, denen sich längere Diskussionen anschlossen.

Photographisches Institut ETH Zürich. Im «Photographischen Kolloquium» (Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25, jeweils um 17.15 Uhr) werden folgende Themen behandelt: Donnerstag, 26. November 1953: Dipl. ing. chem. E. ZÜND (Typon AG., Burgdorf), *Fehlererscheinungen bei der Verarbeitung photographischer Emulsionen*. – Donnerstag, 10. Dezember 1953: Dr. M. FREI (Wissenschaftlicher Dienst der Stadtpolizei Zürich), *Die Rolle der Farbenphotographie in der Kriminalistik*.

Synthetischer Zucker. Am 124. Nationalen Kongreß der «American Chemical Society» in Chicago wurde bekanntgegeben, daß es zwei Chemikern des nationalen Forschungsrates von Kanada, Dr. RAYMOND LEMIEUX und dem 25jährigen Schweizer Dr. GEORG HUBER, gelungen sei, synthetischen Zucker herzustellen. Bekanntlich wurde schon lange, aber bisher ohne wirklichen Erfolg, an diesem Problem, das allerdings nur wissenschaftliches Interesse hat, gearbeitet. M. L.

Chemische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik. Am 11. Mai 1953 wurde in Berlin die «Chemische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik» gegründet. Als Vorsitzender zeichnet Prof. Dr. TIMLO, Berlin, E. II.

Achema XI. Die Hallenpläne und die Teilnahmebedingungen der Achema XI (Ausstellungs-Tagung für chemisches Apparatewesen), die vom 14. bis 22. Mai 1955 in Frankfurt am Main stattfindet, sind erschienen. Zur Durchführung dieser Tagung für chemisches Apparatewesen stehen auf dem Frankfurter Messe- und Ausstellungsgelände zehn Hallen mit einer Fläche von insgesamt 42000 m² zur Verfügung. Anmelde-schluß für die Platzbelegung: 15. Januar 1954. Weitere Auskunft bei: Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Rheingau-Allee 25, Frankfurt am Main.

Die erste Lieferung der Dechema-Werkstoff-Tabelle, dritte Bearbeitung, von E. RARALD und H. BRETSCHNEIDER, als Blattfolge des Dechema-Erfahrungsaustausches, ist erschienen. Dieses einzigartige Standardwerk behandelt die chemische Beständigkeit der im Apparatebau verwendeten Werkstoffe gegen rund tausend Agenzien. Die erste Lieferung (100 Blatt: Abietinsäure bis Ammoniumsulfid) läßt bereits den wesentlichen Unterschied zwischen der alten Dechema-Werkstofftabelle 1948 und der neuen, dritten Bearbeitung erkennen. Der gegenüber der

Ausgabe von 1948 etwa verzehnfachte Umfang des Werkes stellte die Herausgeber vor die Aufgabe, eine Fülle von Tatsachenmaterial in raumsparender und doch übersichtlicher Form darzustellen. Der Weg, der zur Erreichung dieses Zieles beschritten wurde, stellt eine glückliche Lösung dar. Auf je einem Blatt wird die Beständigkeit von 90 Werkstoffen für chemische Apparate gegen je ein angreifendes Mittel in tabellarischer, übersichtlicher Form mitgeteilt. Das Besteckende dieser Tabellenform ist die dadurch gegebene Möglichkeit einer vergleichenden Beurteilung der einzelnen Werkstoffe. Die tabellarischen Zusammenstellungen werden durch Anmerkungen auf der Rückseite der Blätter ergänzt, die über besondere Betriebserfahrungen mit den betreffenden Werkstoffen berichten. Die zweite Lieferung wird demnächst folgen. – Durch die Herausgabe loser Blätter ist die Möglichkeit geschaffen, durch einzelne Ergänzungsblätter dieses Werk stets auf dem neuesten Stand zu halten. – Die Dechema-Werkstoff-Tabelle erscheint als Manuskriptdruck der Dechema, Verlag Chemie GmbH, Weinheim. Unkostenbeitrag je Blatt DM 0.30 (Dechema-Mitglieder DM 0.24).

25 Jahre BISFA. Am 25. September feierte die *Internationale Vereinigung für Chemiefasernormen* in Basel ihr 25jähriges Bestehen. Ihr Zweck ist: Aufstellen von Regeln für die Normung, die Klassifizierung und die Bezeichnung der verschiedenen Arten von Chemiefasern; Regelung der Lieferbedingungen; Schaffung von Einrichtungen, um diese Aufgaben zu erfüllen, z.B. unabhängige technische Versuchsanstalten, neutrale Prüfstellen, statistische Dienststellen, und zwar in jedem beliebigen Land. Mitglieder der BISFA sind die Chemiefasernerzeuger und ihre Vereinigungen. E. II.

Jubiläum von H. R. Sauerländer & Co. in Aarau. Der Verlag Sauerländer feiert in diesem Jahre sein hundertfünfzigjähriges Bestehen. Der Schweizerische Chemiker-Verband, welcher sich als Herausgeber der *Chimia* seit deren Gründung im Jahre 1947 einer ersprießlichen Zusammenarbeit mit diesem Verlag erfreut, wünscht ihm auch für die Zukunft Erfolg und Gedeihen. – Der Vorstand des SchV und die Redaktion der *Chimia* danken bei dieser Gelegenheit dem Jubilar und seiner weitsichtigen Geschäftsleitung für die allzeit tatkräftige Mitarbeit an unserer Zeitschrift. H. AMMANN

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

Präsident/Président: Dr. F. ZIEGLER, Direktor, Kempttal ZH
Kassier/Caissier: W. BUNNI, dipl. chem., Mühlemattstraße 17, Luzern

Sekretär/Secrétaire: Dr. M. LÜTHI, Alpenstraße 10, Burgdorf

Präsident der Schweizerischen Chemiker-Kammer/Président de la Chambre suisse des chimistes: Dr. A. FERRENO, 1, avenue de Miremont, Genève

Geschäftsstelle und Stellenvermittlung/Bureau et Service de Placement: Rechtsanwalt E. A. DÜNKELBERG, Seefeldstraße 8, Zürich 8, Telefon (051) 329069

Beitrittsanmeldungen und Adressenänderungen sind an die Geschäftsstelle zu richten. Jahresbeitrag Fr. 20.—, Studenten Fr. 12.—, Firmenmitglieder Fr. 100.—, *Chimia* imbegriffen.

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*, par les non-membres, sont à adresser à l'Administration, H. R. Sauerländer & Co. à Aarau

Schweizerisches Chemiker-Register

RÈGLEMENT

erlassen durch die Schweizerische Chemiker-Kammer am 12. September 1953, gestützt auf den Beschluß der Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 22. März 1953.

A. Organisation des Registers

Art. 1

Das Register wird, sofern die Schweizerische Chemiker-Kammer nichts anderes bestimmt, am Sitze der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes geführt, bei welcher Anfragen und Gesuche um Eintragung einzureichen sind.

Art. 2

Zuständig für die Beschlußfassung über Gesuche um Eintragung in das Register ist die Schweizerische Chemiker-Kammer, und zwar

- a) die Ständekommission für Hochschulechemiker für die Eintragung in das Verzeichnis der Hochschulechemiker und ihnen gleichgestellter Chemiker,
- b) die Ständekommission für Technikumschemiker für die Eintragung in das Verzeichnis der Technikumschemiker und ihnen gleichgestellter Chemiker,
- c) die Gesamtkammer in Rekursfällen.

Art. 3

Für die nach Maßgabe des vorliegenden Reglementes vorgesehene Prüfung der fachlichen Eignung des Bewerbers wird von der zuständigen Ständekommission eine dem Fall angepasste Prüfungskommission von mindestens drei Mitgliedern gewählt. Die Prüfungen finden in der Regel zweimal jährlich statt.

B. Aufnahmebedingungen

I. Allgemeines

Art. 4

Zur Eintragung in das Register können sich anmelden:

1. Schweizer Chemiker mit Wohnsitz in der Schweiz oder im Ausland;
2. ausländische Chemiker, sofern sie seit mindestens fünf Jahren in der Schweiz ansässig und als Chemiker berufstätig sind.

Art. 5

Für alle Bewerber gilt als Voraussetzung für die Eintragung, daß sie in bürgerlichen Ehren und Rechten stehen und einen guten Ruf besitzen.

Art. 6

Bei der Behandlung der Bewerbungen um die Eintragung in das Register werden für jedes der beiden Verzeichnisse (Hochschulechemiker bzw. Technikumschemiker und ihnen gleichgestellte Chemiker) folgende Gruppen unterschieden:

Gruppe A: Chemiker, bei denen die Entscheidung über ihre Aufnahme auf Grund ausreichender Studienzeugnisse und Ausweise über die praktische Tätigkeit erfolgen kann.

Gruppe B: Chemiker, bei denen die Entscheidung über die Aufnahme erst nach einer sorgfältigen Prüfung der Unterlagen oder der Fähigkeiten der Bewerber durch die Ständekommission und im Bedarfsfalle durch eine besondere Prüfungskommission erfolgen kann, welche eine Prüfung der fachlichen Eignung des Bewerbers durchführt.

Die Zuordnung zu Gruppe A oder B ergibt sich aus der Bewerbung und den ihr beigelegten Unterlagen.

Art. 7

Chemiker, die sich um die Förderung ihres Faches in der Schweiz verdient gemacht haben, können mit ihrem Einverständnis ehrenhalber in das Schweizerische Chemiker-Register eingetragen werden.

II. Verzeichnis der Hochschulechemiker und ihnen gleichgestellter Chemiker

1. Bewertung der Zeugnisse

Art. 8

In Gruppe A fallen Bewerber mit folgenden Zeugnissen:

Dr. sc. techn. in Chemie, Dr. sc. nat. in Chemie, der ETH.
Dressé. techniques en Chimie de l'Ecole d'Ingénieurs de Lausanne.

Doktordiplom in Chemie einer der kantonalen Hochschulen Basel, Bern, Fribourg, Genf, Lausanne, Neuchâtel, Zürich.

Diplom: eines Fachlehrers in Naturwissenschaften mit Hauptfach Chemie der ETH oder einer der kantonalen Hochschulen; eines Ingenieur-Chemikers der ETH, de l'Ecole d'Ingénieurs de Lausanne et de l'Université de Genève.

Lizenziat in Chemie mit mindestens sechssemestrigem Studium. Gleichwertige ausländische Abschlußzeugnisse.

In Gruppe B fallen Chemiker mit anderen Abschlußzeugnissen oder ohne Abschlußzeugnisse.

2. Anforderungen an praktische Tätigkeit als Chemiker

Art. 9

Die Aufnahme in das Register setzt eine längere, erfolgreiche praktische Tätigkeit als Chemiker voraus. Deren erforderliche Dauer richtet sich nach der Art der Ausbildung.

Bei Gruppe A sind erforderlich:

Drei Jahre praktische Tätigkeit bei Bewerbern mit: einem Dokortitel in Chemie der ETH, de l'Ecole d'Ingénieurs de Lausanne, einer kantonalen Universität;

vier Jahre praktische Tätigkeit bei Bewerbern mit: dem Diplom eines Ingenieur-Chemikers der ETH, de l'Ecole d'Ingénieurs de Lausanne, der Universität Genf, eines Fachlehrers in Naturwissenschaften, Hauptfach Chemie, der ETH, oder einer kantonalen Hochschule;

fünf Jahre praktische Tätigkeit bei Bewerbern mit: einem Lizenziatsdiplom in Chemie einer kantonalen Universität.

Bei gleichwertigen ausländischen Abschlußzeugnissen bestimmt die Ständekommission die erforderliche Praxisdauer.

Bei Gruppe B sind erforderlich:

Mindestens sieben Jahre praktische Tätigkeit, je nach Ausbildungsgang.

3. Übertritt vom Verzeichnis der Technikumschemiker

Art. 10

Chemiker, welche während mindestens drei Jahren im Verzeichnis der Technikumschemiker eingetragen sind, können auf Gesuch hin unter folgenden Voraussetzungen in das Verzeichnis der Hochschulechemiker und ihnen gleichgestellter Chemiker eingetragen werden:

1. Es muß vom Bewerber der Nachweis besonderer fachlicher Leistungen und einer mindestens fünfzehnjährigen Praxis als Chemiker erbracht werden.
2. Die Bewerbung muß von der Ständekommission der Technikumschemiker befürwortet sein.

Bei der Prüfung solcher Fälle durch die Ständekommission für Hochschulechemiker wird ein Mitglied der Ständekommission für Technikumschemiker zugezogen.

III. Verzeichnis der Technikumschemiker und ihnen gleichgestellter Chemiker

1. Bewertung der Zeugnisse

Art. 11

In Gruppe A fallen Bewerber mit folgenden Zeugnissen:

Diplom der Chemieabteilungen der kantonalen Techniken Burgdorf oder Winterthur sowie der textilchemischen Abteilung des Technikums Winterthur.

Gleichwertige ausländische Abschlußzeugnisse.

In Gruppe B fallen Bewerber mit anderen Abschlußzeugnissen oder ohne Abschlußzeugnisse.

2. Anforderungen an praktische Tätigkeit als Chemiker

Art. 12

Bei Gruppe A sind erforderlich: vier Jahre praktische Tätigkeit.

Bei Gruppe B sind erforderlich: mindestens sieben Jahre praktische Tätigkeit, je nach Ausbildungsgang.

C. Anmeldung und Gebühren

Art. 13

Die Anmeldung erfolgt durch Einreichung eines vom Bewerber auszufüllenden Anmeldeformulars, welches über Personalien, Ausbildungsgang, praktische Tätigkeit, Referenzen usw. Auskunft zu geben hat und von den notwendigen Ausweisen begleitet sein soll. Bei Bewerbern der Gruppe B sind die Angaben und Ausweise besonders ausführlich zu halten, desgleichen bei Gesuchen um Übertritt vom Register der Technikumschemiker zum Register der Hochschulchemiker und ihnen gleichgestellter Chemiker.

Art. 14

Zur Deckung der Kosten werden von den Bewerbern folgende Gebühren erhoben:

	Gruppe A	Gruppe B
1. Für die Anmeldung und Behandlung des Gesuches	Fr. 40.-	100.-
Für die Eintragung	Fr. 10.-	20.-
	Fr. 50.-	120.-

Diese Gebühren sind bei der Anmeldung zu bezahlen.

Den Mitgliedern des Schweizerischen Chemiker-Verbandes wird auf diesen Gebühren eine Ermäßigung von 50 % gewährt.

2. Für die Durchführung einer besonderen Prüfung Fr. 250.-. Diese Gebühr ist nur auf entsprechende Einladung hin zu entrichten.
3. Für die Behandlung von Rekursen Fr. 150.-.

D. Gang der Anmeldung und Prüfung der Gesuche

Art. 15

1. Bei Einreichung des ausgefüllten Anmeldeformulars sind vom Bewerber die totalen Behandlungs- und Eintragungsgebühren zu bezahlen.
2. Bei der Geschäftsstelle erfolgt eine Vorprüfung des eingereichten Gesuches bezüglich der für seine Behandlung durch die zuständige Ständekommission notwendigen Erfordernisse nach Maßgabe der für das Register geltenden Bestimmungen.
3. Hierauf wird das Gesuch an den Vorsitzenden der zuständigen Ständekommission weitergeleitet, welcher nach Prüfung des Gesuches und allfälliger notwendiger Ergänzungen der vorgelegten Unterlagen dieses der Ständekommission mit seinem Antrage unterbreitet.
4. Die zuständige Ständekommission entscheidet namens der Schweizerischen Chemiker-Kammer über Annahme oder Abweisung des Gesuches bzw. über die Anordnung der in Art. 3 hiervoor erwähnten Prüfung; in letzterem Falle erfolgt die Beschlußfassung auf Grund des Prüfungsergebnisses. Vor der Durchführung der Prüfung ist der Bewerber gehalten, die Prüfungsgebühr zu bezahlen. Lehnt es der Bewerber ab, sich der angeordneten Prüfung zu unterziehen, oder bezahlt er die hierfür vorgesehene Prüfungsgebühr nicht, so entscheidet die zuständige Ständekommission endgültig.
5. Sofern von der zuständigen Ständekommission die Eintragung des Bewerbers im Register beschlossen wird, erfolgt die Publikation dieses Beschlusses in der *Chimia* mit dem Bei-

fügen, daß er in Rechtskraft erwächst, sofern gegen die Eintragung nicht binnen einer Frist von dreißig Tagen seit der Bekanntgabe eine begründete, schriftliche Einsprache bei der Geschäftsstelle erfolgt.

6. Wenn keine Einsprache erfolgt, gilt der Beschluß über die Eintragung als genehmigt.
7. Erfolgt eine begründete Einsprache, so findet eine erneute Behandlung des Gesuches durch die zuständige Ständekommission statt. Der Bewerber kann vom Vorsitzenden der Ständekommission eingeladen werden, zur Einsprache Stellung zu nehmen.
8. Der Beschluß der zuständigen Ständekommission wird dem Bewerber durch die Geschäftsstelle mitgeteilt. Die Eintragung im Schweizerischen Chemiker-Register wird durch die Schweizerische Chemiker-Kammer bescheinigt.

Art. 16

Das Gesuch um Eintragung in das Register kann vom Bewerber bis zur endgültigen Erledigung jederzeit zurückgezogen und frühestens zwei Jahre nach seinem Rückzug erneut eingereicht werden.

Wird die Eintragung verweigert, so kann ein neues Gesuch frühestens nach drei Jahren seit der Abweisung eingereicht werden.

Der Rückzug des Gesuches begründet keinen Anspruch auf Rückerstattung der vom Bewerber einbezahlten Gebühren.

Bei Abweisung des Gesuches wird die Eintragungsgebühr dem Bewerber zurückerstattet.

Art. 17

Die im Schweizerischen Chemiker-Register eingetragenen Chemiker können auf ihre Eintragung folgendermaßen hinweisen: «Eingetragen im Schweizerischen Chemiker-Register» oder «SCR».

E. Annullierung der Eintragung

Art. 18

Die Eintragung im Register wird annulliert:

1. wenn der Eingetragene verstorben ist;
2. auf Begehren des Eingetragenen;
3. auf besonderen Beschluß der zuständigen Ständekommission bei Vorliegen wichtiger Gründe, welche dem Betroffenen schriftlich mitzuteilen sind; vorgängig der Beschlußfassung kann dem Betroffenen Gelegenheit geboten werden, zu einem Antrage auf Annullierung der Eintragung schriftlich innert dreißig Tagen Stellung zu nehmen.

F. Rechtsmittel

Art. 19

Gegen Beschlüsse der Ständekommissionen betreffend die Nichteintragung oder Annullierung der Eintragung im Register kann der Bewerber oder bisher Eingetragene innert dreißig Tagen seit Mitteilung des Beschlusses bei der Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zuhanden der Schweizerischen Chemiker-Kammer (Plenarkammer) rekurrieren. Der Rekurs ist schriftlich in Doppel und mit einer Begründung einzureichen. Gleichzeitig ist die Rekursgebühr zu bezahlen; sie wird dem Rekurrenten im Falle der Gutheißung des Rekurses zurückerstattet, sofern er den angefochtenen Entscheid nicht selbst verschuldet hat.

Art. 20

Der Präsident der Schweizerischen Chemiker-Kammer trifft alle zur Behandlung des erhobenen Rekurses notwendigen Maßnahmen, einschließlich allfälliger Beweiserhebungen, und legt

den Rekurs spätestens innert sechs Monaten der Schweizerischen Chemiker-Kammer zur Entscheidung vor.

Dem Rekurse gegen die Annullierung der Eintragung kann der Präsident der Schweizerischen Chemiker-Kammer aufschiebende Wirkung zubilligen.

Vorgängig ihrer Entscheidung kann die Schweizerische Chemiker-Kammer gleichfalls weitere Erhebungen beschließen und durchführen.

Die endgültige Erledigung des Rekurses hat spätestens innert Jahresfrist zu erfolgen.

Der Rekursentscheid ist dem Rekurrenten schriftlich und mit einer Begründung zu eröffnen. Er ist endgültig.

G. Publikation

Art. 21

Das Register wird in angemessenen Zeitabständen vollumfänglich publiziert, in anderen Jahren jeweils die Nachträge.

H. Revision des Reglementes

Art. 22

Dieses Reglement kann von der Schweizerischen Chemiker-Kammer jederzeit revidiert werden. Für die vor einer solchen

Revision erfolgten Beschlüsse der Standeskommissionen und der Plenarkammer über Eintragungen und Streichungen sind indessen die bisherigen Bestimmungen des Reglementes weiterhin maßgebend.

Schweizerische Chemiker-Kammer

Der Präsident:

Dr. A. FERRERO

La traduction française paraître dans le numéro de Chimia de décembre.

Neue Mitglieder

Forster Hans Dr., Drusbergstraße 15, Zürich 53

Lugrin Raymond, dipl. Ing.-Chem., Farrenweg 6, Zürich 2/38

Pritzker-Ruchet Jakob Dr., chemin Tourronde 33 bis,

Pully-Lausanne, Chamblandes

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

Kongreß der Internationalen Föderation Textilchemischer und Coloristischer Vereine

17. bis 19. September 1953

Der vom Schweizerischen Verein der Chemiker-Coloristen organisierte Kongreß der «Internationalen Föderation Textilchemischer und Coloristischer Vereine» hat etwa 750 Teilnehmer aus dreizehn Ländern nach Luzern gelockt. Nach fünfzehnjährigem Unterbruch hat diese Internationale Föderation ihre Tätigkeit wieder aufgenommen. Eine ihrer wichtigsten Aufgaben besteht darin, die Coloristen Europas zu einem direkten Gedankenaustausch zusammenzuführen und die freundschaftlichen Beziehungen von Land zu Land zu fördern.

Mitglieder der Föderation sind: Association des Chimistes de l'Industrie Textile, Paris (A.C.I.T.), Präsident: Prof. F. MAILLARD, Paris. – Associazione Italiana di Chimica Tessile e Coloristica, Mailand (A.I.C.T.C.), Präsident: Dr. L. SESSA, Mailand. – Verein der Textilchemiker und Coloristen, Deutschland (V.T.C.C.), Präsident: Prof. Dr.-Ing. E. ELÖD, Badenweiler. – Nederlandsche Vereniging voor Textiel-Chemie, Holland (N.V.T.C.), Präsident: Ing. Chim. E. C. M. L. A. DRIESSEN, Hengelo. – Verein Österreichischer Textil-Chemiker und Coloristen, Österreich (VÖC), Präsident: Dr. H. PERNDANNER, Wien. – Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen, Schweiz (SVCC), Präsident: Dr. E. A. KRÄHENBÜHL, Basel. – Als Präsident der Föderation amtiert Dr. H. RIS, Basel.

Am Kongreß in Mailand 1930 wurden die zu selbständigen Vereinen gewordenen Sektionen des früheren «Internationalen Vereins der Chemiker-Coloristen» zusammen mit der französisch-belgischen Vereinigung A.C.I.T. in einer gemeinsamen Dachorganisation, der «Föderation Textilchemischer und Coloristischer Vereine» zusammengefaßt. Die englischen Coloristen, die sich zunächst abwartend verhielten, traten der Föderation nachträglich bei.

Die Zusammenarbeit in der Föderation war äußerst fruchtbar, da alle Fragen vor einem wirklich internationalen Gremium in einer Atmosphäre schönster Kollegialität und besten gegenseitigen Verständnisses behandelt wurden. Kongresse wurden abgehalten in Mailand, Paris und 1936 in Stuttgart.

Der letzte Föderationskongreß in Innsbruck 1939 war schon stark beeinflußt durch die internationalen Spannungen.

Im Jahre 1939 brach der Zweite Weltkrieg aus, der das ganze schöne Gebäude der Föderation bis auf die Grundmauern zerstörte. Intakt blieb nur die Sektion Schweiz, die sich zum «Schweizerischen Verein der Chemiker-Coloristen» konstituierte; intakt blieb auch noch das Präsidium der Föderation in den Händen von Professor R. HALLER, der sich sofort nach Kriegsende für die Wiederaufnahme der abgebrochenen Beziehungen einsetzte.

Die Hoffnung auf ein *rinascimento* der allen Kollegen am Herzen gelegenen Föderation blieb aufrecht. Die Wiedergeburt erfolgte nach vorausgegangenen vorsichtigen Tastversuchen im Februar 1951. Beinahe alle ehemaligen Delegierten fanden sich in Basel wieder zusammen, mit Ausnahme der Engländer, welche zwar einen Beobachter entsandten, sich aber bisher nicht wieder angeschlossen haben. – So ist es uns nun vergönnt, auf Schweizer Boden, auf dem die Tradition der Föderation während des Krieges gehütet worden war, in manifester Weise nicht allein das Wiedererwachen der alten Organisation, sondern auch das Wiederaufflackern der Flamme kollegialer Zusammengehörigkeit zu feiern. Möge nun eine möglichst lange Ruhepause zur Ausgestaltung und Konsolidierung eintreten, und hoffen wir, auch das Wachstum der «Föderation Textilchemischer und Coloristischer Vereine» fördern zu können.

An der Tagung wurden folgende fachwissenschaftliche Vorträge gehalten:

J. MEYBECK (Mulhouse), *Contribution à l'étude structurale des viscoses. – Applications à la recherche des causes de «bar-rures» en teinture.*

E. ELÖD (Badenweiler), *Zur Kenntnis der Mikrostruktur von Chemiefasern.*

J. WEGMANN (Basel), *Neuere Untersuchungen über färberische Eigenschaften von Küpfenfarbstoffen.*

L. MARCOU (Paris), *Anomalies dans la détermination colorimétrique du pH.*

L. GOND (Tronville-en-Barrois, Meuse), *Les progrès récents dans la teinture et l'apprêt des fibres en chlorure de polyvinyle.*

H. ZAHN (Heidelberg), *Zur Kenntnis der chemischen Modifizierung von Naturseide und Wolle.*

H. EGLI (Basel), *Eine chromatographische Methode zur Untersuchung der färbereischen Eigenschaften saurer Wollfarbstoffe.*

C. VAN BOCHOVE (Delft), *Einige grundlegende Betrachtungen über die Knitterfestausrüstung von Cellulosegeweben.*

Ausführliche Referate dieser Vorträge finden sich im September-Heft der Textil-Rundschau¹. In-extenso-Veröffentlichungen sind angekündigt.

F. HERZOG

¹ Textil-Rdsch. 8, 481-522 (1953).

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Hauptversammlung 1953

Du 14 au 19 septembre s'est réunie à Hambourg l'Assemblée générale de l'Association des Chimistes allemands groupant, en cette magnifique ville très reconstruite, près de 3000 participants de toute l'Allemagne de l'Ouest.

Organisation impeccable, programme aussi intéressant que varié aussi bien dans un très grand nombre de domaines de la chimie scientifique et technique que dans celui des réceptions, distractions, visites et excursions.

Sous la très experte et aimable présidence du Prof. Dr W. KLEMM, bien secondé par tout son état-major, du premier au dernier jour tout s'est déroulé avec aisance et dans la plus cordiale atmosphère.

Avant d'esquisser le plan général des travaux, je ne voudrais pas omettre de signaler qu'une centaine d'hôtes étrangers ont participé à ce Congrès dont, sauf erreur, un à deux invités de quatorze pays différents.

A titre d'invité de la G.D.Ch., comme délégué de l'A.S.C., je tiens beaucoup à mentionner les soins délicats et l'accueil chaleureux qui m'ont été réservés partout.

La journée officielle de ce Congrès, le mercredi 16 septembre, a été ouverte le matin par le discours de fête du Président, Prof. Dr W. KLEMM, suivi d'un magistral exposé du Ministre fédéral de l'Economie, de Bonn, le Prof. Dr L. ERHARD, et marquée enfin par la distribution de médailles et diplômes honorifiques à de hautes et distinguées personnalités de la science chimique parmi lesquelles je suis particulièrement heureux de signaler notre éminent et cher concitoyen le Prof. Dr O. HÖGL, Chef de Section au Service fédéral de l'Hygiène public, à Berne, qui a reçu la «Joseph-König-Gedenkmedaille» en témoignage d'estime pour l'ensemble de ses travaux en chimie alimentaire.

L'après-midi de ce même jour a été consacrée à la mémoire de W. OSTWALD, par une brillante série de biographies rappelant ses mérites et son œuvre de pionnier, ceci à l'occasion du centième anniversaire de la naissance de ce grand savant et précurseur notamment en physico-chimie et en biochimie.

Le jeudi 17. septembre, conférences principales, à la Musikhalle:

E. J. W. VERWEY (Eindhoven), *Systèmes oxydants possédant d'intéressantes propriétés électriques et magnétiques.*

G. WITTIG (Tübingen), *Progrès dans la Chimie organique des anions.*

A. BUTENANDT (Tübingen), *Sur le métabolisme du Tryptophane.*
W. NOLL (Leverkusen), *Vers une technologie des silicones.*

H. SCHACKMANN (Duisburg), *Exemples de nouveaux développements de l'art de la fonderie sur la base de recherches chimiques.*

Cinq conférences, toutes de haute valeur, mais dont la plus remarquable fut certainement celle du Professeur BUTENANDT tant par la clarté de l'exposé que par l'intérêt général et passionnant d'un sujet atteignant jusqu'aux profondeurs mystérieuses de la biologie et de la physiologie.

Les premiers et derniers jours du Congrès furent consacrés d'une part aux travaux – en Auditorio séparés – des Sections professionnelles de Chimie alimentaire, Chimie analytique, Chimie des eaux, Chimie des caoutchoucs synthétiques et naturels, Chimie des colorants et teintures, de la Section professionnelle de protection juridique et économique; d'autre part à une série d'exposés suivis de discussions.

En résumé: Congrès extrêmement bien réussi, fort intéressant à tout point de vue, accueil parfait qui a permis de renouer et fortifier les excellents liens que nous avons déjà depuis et même avant l'Achema X, qui a permis d'en créer de nouveaux et qui ne pourra que profiter à nos deux associations et aux bonnes relations entre nos deux pays.

A. FERRERO

Chemische Gesellschaft Zürich

Tätigkeitsbericht über das Jahr 1952/53. 1. Vorstand. Präsident: P.-D. Dr. A. BIELER. Vizepräsident: Prof. Dr. K. CLUSIUS. Aktuar: Dr. B. LIST. Kassier: Dipl. Ing.-Chem. E. GREDEL.

2. Mitglieder. Kollektivmitglieder 43, ordentliche Mitglieder 156, Studentenmitglieder 209, total 408.

3. Sitzungen und Vorträge. 29. Oktober 1952: Generalversammlung. Dr. L. C. CRAIG (New York), *Countercurrent Distribution and Its Use.* – 12. November 1952: P.-D. Dr. H. HEUSSEN (Zürich), *Über D-Homo-Steroid-Hormone.* – 26. November 1952: Prof. Dr. F. LYNNEN (München), *Die Beteiligung von Coenzym A am Fettstoffwechsel.* – 10. Dezember 1952: Prof. Dr. H. HOPFF (Zürich), *Die Polymerisation des Äthylens als Modell der Polymerisationsreaktion.* – 14. Januar 1953: Prof. Dr. R. FLATT (Lausanne), *Löslichkeitsuntersuchungen in quaternären und quaternären Systemen.* – 28. Januar 1953: Prof. Dr. G. O. SCHENCK (Göttingen), *Neue Photosynthesen im Laboratorium.* – 11. Februar 1953: Gemeinsame Sitzung mit der Physikalischen Gesellschaft Zürich. Prof. Dr. K. CLUSIUS, *Flüssiger Wasserstoff* (mit Experimenten). – 25. Februar 1953: Prof. Dr. N. LEONARD (Urbana, Illinois), *Reductive Cyclization and Some of Its Applications.* – 27. März 1953: Sonderveranstaltung im Rahmen des Photographischen Kolloquiums. Prof. Dr. H. ZOCHER (Rio de Janeiro), *Über anisotrope Kolloidsysteme.* – 29. April 1953: Prof. Dr. K. UEBERREITER (Berlin-Dahlem), *Chemische und physikalische Vernetzung von Makromolekülen, ihre Messung und technische Bedeutung.* – 20. Mai 1953: Prof. Dr. C. A. GRÖN (Basel), *Struktur und Tautomerie einiger neuer Heterozyklen.* – 17. Juni 1953: Dr. R. COCHILLI (Chicago), *The Antibiotic Decade.* – 1. Juli 1953: Dr. R. W. JEANLOZ (Boston), *Récents progrès dans la chimie des mucopolysaccharides.*

Die Generalversammlung vom 28. Oktober genehmigte einstimmig Jahresbericht und Jahresrechnung für 1952/53 und bestellte den Vorstand für 1953/54 wie folgt: Präsident: Prof. Dr. K. CLUSIUS; Vizepräsident: Prof. Dr. H. HOPFF; Sekretär: Dr. H. H. BÜHLER; Kassier: Dipl. Ing.-Chem. J. SCHNEIDER.

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Condensed Pyridazine and Pyrazine Rings (Cinnolines, Phthalazines, and Quinoxalines). Von J. C. E. SIMPSON. VI + 394 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden S 12.50. – Aus der von A. WEISSBERGER herausgegebenen Serie von Monographien über heterozyklische Che-

mie liegt jetzt der fünfte Band vor, in dem J. C. E. SIMPSON die Chemie von kondensierten Pyridazin- und Pyrazinsystemen, namentlich der Cinnoline, der Phthalazine und der Chinoxaline, abhandelt. Pyrimidinabkömmlinge sind nicht aufgeführt. Bezüglich der Chinoxaline stellt das Werk – die Literatur wurde

bis in das Jahr 1949 hinein berücksichtigt – eine Fortführung des MEYER-JACOBSONSchen Lehrbuches dar; die Kapitel über Cinnoline und Phthalazine umfassen dagegen die gesamte Literatur. Die Chemie dieser Heterozyklen ist ja erst in den letzten Jahren anlässlich der Suche nach Malariaheilmitteln richtig ausgebaut worden. – Der Autor hat es verstanden, das große Tatsachenmaterial in klarer und kritischer Form zu präsentieren. Es werden die Herstellungsmethoden für die Grundkörper und ihre mannigfaltig substituierten und hydrierten Derivate beschrieben. Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften sind meistens in Tabellenform zusammengefaßt. Wertvoll sind das ausführliche Sachregister und die Anhänge über UV-Spektren, pK -Werte und biologische Aktivitäten. – Das vom Verlag sauber ausgestattete Werk wird für alle diejenigen, die sich mit der Chemie dieser Heterozyklen befassen, zweifellos von großem Nutzen sein.

H. SCHMID

Organic Chemistry, Vol. III und IV. Von H. GILMAN. 2. Auflage. Vol. III: XXXVIII + 580 Seiten, Vol. IV: XXXVIII + 664 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1953. Gebunden je S 8.75. – Ein gutes Lehrbuch der organischen Chemie soll den Wissensstoff gleichmäßig ohne zu große Rücksichtnahme auf gerade aktuelle Strömungen behandeln. Für den fortgeschrittenen Studenten und den fertig ausgebildeten Chemiker braucht es aber auch Bücher, die in ausführlicher und kritischer Weise vor allem neuere Entwicklungen der Wissenschaft berücksichtigen. Ein solches Ziel verfolgt die von H. GILMAN herausgegebene *Organic Chemistry* (An Advanced Treatise). Daß solche Bücher einem Bedürfnis entsprechen, dafür weist die Beliebtheit der schon früher erschienenen ersten zwei Bände hin. – In dem vorliegenden dritten und vierten Band werden wiederum von bekannten Autoren als wichtig angesehene Gebiete in einzelnen voneinander unabhängigen Kapiteln abgehandelt. Der Text ist mit zahlreichen Literaturzitierten versehen, die ein tieferes Eindringen in den Stoff erleichtern. Die Literatur ist in der Regel bis in das Jahr 1952 hinein berücksichtigt worden. Von den zwölf Kapiteln werden jene besonderes Interesse erwecken, die in ihrer Gründlichkeit und besonderen Betrachtungsweise in den bekannten Lehrbüchern der organischen Chemie kein Äquivalent finden können und diese somit ergänzen. An erster Stelle ist hier die kritisch und sehr konzentriert geschriebene Abhandlung (122 Seiten) von P. D. BARTLETT über den Mechanismus organischer Reaktionen zu nennen, die wohl zum Besten gehört, was über dieses Gebiet schon zusammenfassend publiziert worden ist. Ähnliches trifft für den Artikel von W. A. WATERS zu, in dem speziell die Mechanismen von Oxydationsprozessen behandelt werden; leider konnte hier die Literatur der letzten Jahre nicht mehr berücksichtigt werden. Wichtig für Organiker sind die Abschnitte über Chemotherapie (H. R. INC), über Antibiotika (L. C. CHENEY) sowie derjenige über die Chemie von Explosivstoffen (G. F. WRIGHT). Homogeneren Stoffgebieten sind die guten, interessant geschriebenen Artikel über Lipide (J. C. COWAN und H. E. CARTER) und Stärke (W. Z. HASSID) gewidmet. Im Beitrag über Terpene (R. H. EASTMAN und C. R. NOLLER) vermißt man stereochemische Betrachtungen sehr. Die beiden Kapitel über heterozyklische Chemie und Farbstoffe finden sich in zumindest derselben Ausführlichkeit auch in größeren organischen Lehrbüchern. In dem von W. E. HANFORD und D. E. SARGENT verfaßten Abschnitt werden Druckreaktionen (Oxydation, Polymerisation usw.) gasförmiger organischer Verbindungen (CO, Alkan, Alkene, Acetylen u. a. m.) besprochen. Die Acetylenchemie scheint aber etwas zu kurz zu kommen. Ein wichtiges Kapitel schließlich betrifft die Anwendungen von Infrarot- und Ultraviolettabsorptionsspektren in der organischen Chemie (F. A. MILLER). Im Abschnitt über IR-Spektren sind zahlreiche wertvolle Tabellen mit Gruppenfrequenzen dargestellt. Unge-nügend ist der Teil über UV-Spektren, der die übliche theoretische Einleitung, aber viel zu wenig über den Zusammenhang

zwischen Konstitution und Spektrum bringt. – Auch die neuen Bände dieses wertvollen Werkes sind vom Verlag vorzüglich ausgestattet worden.

H. SCHMID

Arzneimittel-Synthese. Von H. P. KAUFMANN. VII + 834 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1953. Gebunden DM 87.–. – In dieser hochehrföhrlichen Neuerscheinung wird entsprechend dem Titel die Chemie der Synthesen der Arzneimittel in den Vordergrund gestellt. Aber auch die Anwendung dieser Produkte und ihre Wirkungsweise im Organismus werden berücksichtigt. Zu deren leichterem Verständnis werden die Abschnitte über die Mittel mit Wirkung auf die Nervensysteme mit einer Beschreibung des zentralen, peripheren und autonomen Systems, der Abschnitt über Diuretica mit einer solchen der Niere eingeleitet. Nach ihren Indikationen sind auch die Herz- und Gefäßmittel, die Mittel mit Wirkung auf den Verdauungstraktus, die Mitosegifte sowie die Desinfektionsmittel und Chemotherapeutica zusammengestellt. Vitamine und Hormone wurden trotz ihrer verschiedenen Indikationen in einem geschlossenen Abschnitt besprochen. Ob-schon die Antibiotica bisher nur zu einem kleinen Teil synthetisiert worden sind, wird auch auf die bereits erworbenen Kenntnisse ihrer chemischen Konstitution eingegangen, um Anregung für ihre Synthese zu geben. Zu bedauern ist vielleicht, daß beim Penicillin nur die alten Bezeichnungen mit Buchstaben oder römischen Zahlen, nicht aber die moderne Bezeichnung mit dem korrekten Präfix ihrer respektiven Seitenketten angegeben sind. Die Literatur wurde nach Möglichkeit bis auf den neuesten Stand berücksichtigt. So konnte die erst 1952 veröffentlichte Totalsynthese des Morphins, nicht aber die im gleichen Jahr publizierte Totalsynthese des Cortisons noch aufgenommen werden. Das vorzüglich ausgestattete Buch dürfte ein Standardwerk für Chemiker, Apotheker und Ärzte werden, die sich mit pharmazeutischen Forschungen befassen.

CH. SCHWEIZER

Systematische Klassifizierung der wissenschaftlichen, technologischen und kaufmännischen Informationen auf dem Kautschukgebiet. Mitteilung Nr. 241 der Rubber-Stichting (Kautschuk-Stiftung), Delft 1953. – In letzter Zeit ist man mehr und mehr zu der Überzeugung gelangt, daß es für die Organisation eines Informationsdienstes kein «Universal»-System gibt, das sich für alles eignet (s. *Chimia* 2, 10, 1948). In vielen Fällen gibt man der individuellen Klassifikation für Einzelobjekte den Vorzug (vgl. *Chimia* 6, 185, 1952). Von der «Research Association of British Rubber Manufacturers», dem «Institut Français du Caoutchouc» und der «Rubber-Stichting» wurde nun ein speziell für Kautschuk ausgearbeiteter Code eingeführt. Bei einer so komplizierten Materie ist natürlich jedes Verfahren zwangsläufig kompliziert. Auch bei dem hier vorgeschlagenen System wird nicht der Anspruch erhoben, daß es leicht anzuwenden sei. Da es aber aus einer sehr gründlichen Bearbeitung durch Spezialisten hervorgegangen ist, dürfte es auch anderen Kautschukforschungsorganisationen nützliche Dienste leisten.

CH. SCHWEIZER

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. Hauptredaktor: H. E. PIETSCHE. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1953. – Als neue Lieferung liegt vor: *Schwefel*, System Nr. 9, Teil B, Lieferung 1. XI + 372 Seiten, Geheftet DM 122.50. – Der Band umfaßt die Hydride und Oxyde des Schwefels. Die gesamte Literatur über die Verbindungen des Schwefels mit den Edelgasen, Wasserstoff, Deuterium und Sauerstoff ist hier (bis Ende 1949) zusammengetragen. Über Bildung, Darstellung, physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten sind alle bekannten Tatsachen registriert. An der Verarbeitung der Unzahl von Originalarbeiten, die in diesem Bande in knapper Form referiert sind, haben sich vierzehn Mitarbeiter beteiligt.

W. BUSER

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von W. FRESSENIUS und G. JANDER. Springer-Verlag, Berlin 1953. — Es sind zwei weitere Bände zum III. Teil (Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden) erschienen:

Band Vaß: *Elemente der fünften Hauptgruppe, Phosphor.* XIII + 370 Seiten. Geheftet DM 72.-. — Phosphor nimmt in der anorganischen und organischen Stoffwelt eine wichtige Stellung ein. Die Literatur über seine analytische Bestimmung ist dementsprechend umfangreich. Sie ist hier von R. KLEMENT (Regensburg) zusammengestellt und kritisch bearbeitet. Die brauchbaren Bestimmungsverfahren für Phosphorsäure, Pyro-, Meta- und Polyphosphorsäuren, Phosphorige Säure, Unterphosphorige Säure, Unterphosphorsäure, Phosphin und elementaren Phosphor sind ausführlich wiedergegeben. Ein besonderes Kapitel von K. LANG (Mainz) ist der Bestimmung des Phosphors im biologischen Material gewidmet.

Band VIIIby: *Elemente der achten Nebengruppe, Platinmetalle.* XIII + 118 Seiten. Geheftet DM 24.-. — Die analytische Bestimmung der Platinmetalle hat ihr eigenes Gepräge. Die Schwierigkeiten der Probenahme, des Auflöses bzw. Aufschließens, des Behandeln der Lösungen usw. werden vorweg besprochen. Es folgen die Bestimmungsverfahren für die einzelnen Metalle (Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru) sowie die Trennungsmethoden. Als Sonderfälle werden die Reinheitsbestimmung der Platinmetalle und die Analyse von Rohplatinwaschkonzentraten separat behandelt. Der Band ist von G. BAUER und W. GEIBEL (Hanau) in sachkundiger Weise zusammengestellt. Von H. OBERLÄNDER (Hanau) ist ein Abschnitt über die spektrochemische Analyse des Platins angefügt.

W. BUSEN

The Alkaloids. Chemistry and Physiology, Vol. III. Herausgegeben von R. H. F. MANSKE und H. L. HOLMES. VIII + 422 Seiten. Academic Press, Inc., Publishers, New York 1953. Gebunden \$ 11.00. — Wer sich der beispiellosen Entwicklung eines der interessantesten und vielseitigsten Gebiete der Biochemie in jüngster Zeit bewußt ist, wird diese von Zeit zu Zeit herauskommende Übersicht über die gerade im Vordergrund des Interesses stehenden Kapitel der Alkaloidchemie dankbar begrüßen. In der vorliegenden 3. Serie (der 1. Band erschien 1949) sind — in alphabetischer Reihenfolge des zuerst zeichnenden Forschers — bearbeitet worden: von BATTERSBY und OPENSHAW (St. Andrews University, Schottland) die Imidazolalkaloide (*Jaborandi*-Alkaloide, *Pilocarpin* und *Isopilocarpin*, *Pilocarpidin* und *Pilosin*); von JANOT (Universität Paris) die *Ipécacuanha*-Alkaloide (*Emetin*, *Cephaelin*, *Psychotrin*, *O-Methylpsychotrin*, *Emetamin* und *Rubremetin*); von LEONARD (Universität Illinois) die *Lupinenalkaloide* (*Lupinin*, *Cytisin*, *Sparteïn*, *Lupanin*, *Anagrin* und die den genannten verwandten Alkaloide, sowie *Ammodendrin* u. a.); von OPENSHAW (St. Andrews University, Schottland) einerseits die nicht zu den *Chinarindenalkaloiden* gehörenden *Chinolinalkaloide* (*Echinopsin*, *Dictamnin*, *Skimmianin*, die *Fagarine*, *Acronecydin* und die Alkaloide der *Angosturarinde*), andererseits die *Chinazolinalkaloide* *Vasicin* (*Peganin*) und die Alkaloide von *Dichroa febrifuga*; von PRELOG und JEGGER (Organisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich) die Chemie der *Solanum*- und *Veratrum*-Alkaloide; von RETI (Atanor, Compañía Nacional para la Industria Química, Sociedad Anónima Mixta, Buenos Aires) einerseits die β -Phenyläthylamine, andererseits die *Ephedra*-Alkaloide; von TURNER und WOODWARD (Harvard University, Massachusetts) die Chemie der *China*-Alkaloide. — Die einzelnen Beiträge, für deren Gediegenheit die Namen der Verfasser garantieren, variieren im Umfang (ohne die Literaturangaben) zwischen 17 und 74 Seiten. Es liegt dies nicht nur am sehr verschiedenen Umfang der Gebiete selbst, sondern auch an der ungleichen Auffassung der einzelnen Forscher über das, was die Herausgeber in ihrem Vorwort als Übersicht (review) bezeichnen. So ist die Abhandlung von LEONARD über die *Lupinenalkaloide*, die allen Wirrnissen und Irrtümern Rech-

nung trägt, durch die die Forschung auf diesem Gebiet hindurchgehen mußte, um zum Gipfel glänzender Synthesen aufzusteigen, als eine eigentliche Monographie zu betrachten. Demgegenüber erfaßt der Beitrag von PRELOG und JEGGER über «Die Chemie der *Solanum*- und *Veratrum*-Alkaloide» was die ersteren betrifft, nur jene kleine Gruppe atypisch gebauter *Solanaceen*-Alkaloide, in denen ein stickstoffhaltiger Doppelring an ein Steroidgerüst angebaut ist. Auch der größte Bewunderer der fabelhaften Entwicklung der *Solanum*-Alkaloid-Forschung in einer Richtung, die kaum vorauszusehen war, wird hier einen Hinweis vermissen auf das eigentliche klassische Gebiet der *Solanaceen*-Alkaloide, das ganz besonders eng durch einen seiner größten Förderer, WILLSTÄTTER, mit der ETH verbunden ist, und das in einer erst im vorigen Jahr — nach dem Prinzip der Tropinsynthese von ROBINSON — durchgeführten Synthese des *Dioxytropans* durch STOLL, BECKER und JUCKER auch den modernsten chemischen Ansprüchen zu genügen vermag. Von derselben Seite (STOLL und SEEBECK) stammt auch eine Reihe hervorragender Untersuchungen über die Konstitution der sauerstoffreichen *Veratrum*-Alkaloide, die einen sehr weitgehenden Einblick in deren Molekulargefüge gegeben haben. In Anbetracht der in bezug auf die wesentlichsten Punkte recht konkreten Vorschläge der Autoren ist es schwer verständlich, daß über das am gründlichsten untersuchte Cevin S. 297 lediglich angegeben wird, daß es nicht möglich gewesen sei, eine zufriedenstellende Struktur für dasselbe vorzuschlagen. — Zwischen den beiden Extremen, der bis in alle Details gehenden Behandlung des Gegenstands durch LEONARD und der gerade sehr wertvollen Arbeiten gegenüber allzu summarischen durch PRELOG und JEGGER hält diejenige von TURNER und WOODWARD die Mitte. Wie es bei einer Arbeit, an der der Mitbegründer einer der wichtigsten Synthesen, derjenigen des Chinins (WOODWARD), beteiligt ist, nicht anders erwartet werden kann, bildet auch hier die Darstellung der Totalsynthese des Chinins ein besonders interessantes Kapitel. In theoretischer Hinsicht wird es noch übertroffen durch die Wiedergabe der GOUTAREL, JANOT, PRELOG und TAYLOR zu verdankenden Aufklärung des *Cinchonamins* und dessen Beziehung zu anderen Alkaloiden, wie dem *Yohimbin* und *Strychnin*. — Zwischen diesem, am Eingang des Buches stehenden Beitrag und dem am Schluß befindlichen von JANOT, die wohl die Kulminationspunkte darstellen, schalten sich außer den schon besprochenen die übrigen in der Inhaltsangabe genannten ein. Wenn sie nicht im einzelnen behandelt werden können, so viel Wertvolles sie auch enthalten, so tragen nicht sie die Schuld, sondern einzig und allein der beschränkte zur Verfügung stehende Raum. GERTRUD WOKER

Calciumkarbid und die Karbidindustrie. Von M. WILDHAGEN. VIII + 117 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1953. Gebunden DM 9.50. — Die vorliegende Monographie bildet den 1. Teil des V. Bandes von EGERS *Handbuch der Technischen Elektrochemie*. Sie gibt auf knappem Raum einen Überblick über alles Wissenswerte auf dem Gebiete des Calciumcarbids. Nach einleitenden kurzen Kapiteln über die Chemie des Carbid und seine Geschichte werden vor allem der Carbidofen und der als Ausgangsprodukt dienende Kalk behandelt, wobei auch der aktuellen, aber noch nicht befriedigend gelösten Frage der Rückführung des bei der Vergasung anfallenden Kalkhydrates gebührende Aufmerksamkeit geschenkt wird. Ein wirtschaftlicher Teil mit Rohstoff- und Energiebilanz, Gesteigungs- und Anlagekosten sowie Ausführungen über den Stand der Carbidindustrie in Europa schließen das übersichtlich abgefaßte, vorzüglich illustrierte und mit ausführlichem Literaturverzeichnis versehene Werk. A. BIELER

Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. V. Von W. G. FRANKENBURG, V. I. KOMAREWSKY und F. K. RIDEAL. XIII + 487 Seiten. Academic Press, New York 1953. — Der neueste Band des seit 1948 periodisch erscheinenden Werks verfolgt wie seine Vorgänger den Zweck, durch zusammen-

fassende Abhandlungen einen Überblick über den jeweiligen Stand der Kenntnisse über die Katalyse zu geben. Dabei werden sowohl die theoretischen Grundlagen wie die praktischen Anwendungen gleichmäßig berücksichtigt. Von den ersteren seien Oberflächenstudien bei hohen und tiefen Temperaturen mit Hilfe der Vakuum-Mikrowaage erwähnt. In das Gebiet der industriellen Anwendungen gehören Abhandlungen über die neueste Entwicklung der Ammoniaksynthese, über die Eisen-nitride als FISCHER-TROPSCH-Katalysatoren, über die Hydrierung organischer Verbindungen mit Synthesegas und über das RANEY-Nickel. Eine Zusammenfassung über die Arbeiten russischer Forscher gibt Einblick in die neueren, nicht immer leicht zugänglichen russischen Publikationen. Die *Advances in Catalysis* sind dem auf diesem Gebiete tätigen Forscher und Praktiker ein unentbehrliches Hilfsmittel, dies nicht zuletzt dank den sorgfältig bearbeiteten Literaturverzeichnissen.

A. BIELER

Gesammelte Berichte aus Betrieb und Forschung der Ruhrgas Aktiengesellschaft, Heft 3. Bearbeitet von Dr.-Ing. F. HERNING. 63 Seiten. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen 1953. Broschiert DM 12.-. – Die Berichte enthalten in zwangloser Folge theoretische Abhandlungen sowie Betriebs- und Versuchsberichte über die Gasuntersuchung und Gasversorgung.

A. BIELER

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wassereinigungstechnik. Herausgegeben von der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Verantwortlich für den Text: W. HUSMANN. XIX. Band, 1952. 416 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Gebunden DM 29.80. – Den bisher erschienenen achtzehn Bänden der Jahrbücher *Vom Wasser* reiht sich mit dem vorliegenden ein neuer Band an, der wiederum einen Querschnitt neuerer Erkenntnisse auf dem gesamten Wasser- und Abwassergebiet vermittelt. Der Band wird eingeleitet mit einem Gesamtbericht über die im Jahre 1951 in Essen durchgeführte Wassertagung. Neben den Referaten über die Essener Tagung enthält der Band auch die Vorträge, die auf der Jahresversammlung der Fachgruppe Wasserchemie am 15. und 16. September 1952 in Bad Homburg gehalten wurden. Schließlich weist der Band eine Reihe von Einzelbeiträgen auf sowie ein Generalregister zu den Bänden XIII bis XVIII.

Vom Celluloid bis zum Polyaddukt. Von K. MIENES. 82 Seiten. Carl-Hanser-Verlag, München 1953. Gebunden DM 8.50. – Vom Aufbau und der Einteilung der Kunststoffe ausgehend, schildert der Verfasser die einzelnen Werkstoffgruppen. Wichtige Hinweise vermitteln das bisher Erreichte. Beispiele hierfür sind das Holofol-Verfahren zum Spalten von Folien aus Celluloseestern und Kautschuk, die Entwicklungsmöglichkeiten für Polyäthylen und dessen Abwandlungsprodukte (Hypalon), neuzeitliche Transportbänder aus PVC/Perlon-Kombination, druckbeständige Panzerrohre und celluloidartige Feinprofile aus Hart-PVC. Das Wichtigste über Acrylharze wird erläutert. MIENES ist ein bekannter Kunststoff-Fachmann. Er bringt in dieser Schrift eine Zusammenfassung des Standes der Technik auf dem gesamten Kunststoffgebiet, angefangen von den älteren Kunststoffen bis zu den modernsten – vom Celluloid bis zum Polyaddukt.

Crime Investigation. Physical Evidence and the Police Laboratory. Von P. L. KIRK. 784 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 10.00. – Der Verfasser, Professor für Biochemie und Kriminalistik an der «University of California», behandelt in seinem Werk das gesamte Gebiet der Wissenschaft und Technik zum Nachweis von Verbrechen, bei denen sowohl Personen als Sachen Gegenstand der Untersuchung bilden können. Die Darstellung des Stoffes läßt die jahrzehntelange Erfahrung des Verfassers auf dem einschlägigen Gebiet erkennen. Das Werk ist mit 161 Abbildungen ausgestattet.

Chemische Technologie. Herausgegeben von K. WINNACKER und E. WEINGAERTNER. Band 5: *Metallurgie und Allgemeines*. 846 Seiten mit 311 Abbildungen und 117 Tabellen. Carl-Hanser-Verlag, München 1953. Kartoniert DM 71.50, gebunden DM 74.50. – Der fünfte Band der *Chemischen Technologie* (vgl. *Chimia* 5, 110, 1951, und 6, 70, 1952) enthält die Metallurgie und einige Kapitel, die für die chemische Technik allgemeine Bedeutung haben. In einem einleitenden Abschnitt «Metalle» sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle zusammengefaßt, insbesondere diejenigen, welche die Metalle von den anderen Elementen unterscheiden. Es folgt die Darstellung der Methoden der Erzaufbereitung. Ein besonderer Raum ist der Flotation gewidmet. Die spezielle Metallurgie beginnt mit den Metallen der Alkaligruppe, wo die technisch wichtigen elektrolytischen Herstellungsverfahren besonders eingehend beschrieben sind. Es schließen sich Magnesium, Calcium und Aluminium an. Im Kapitel «Nicht-eisenschwermetalle» sind die Metalle Kupfer, Nickel, Kobalt, Blei, Zink, Cadmium, Zinn, Antimon, Wismut, Quecksilber, Indium und Thallium zusammengefaßt. Eine besonders eingehende Darstellung ist der Metallurgie des Eisens gewidmet. Unter «Stahlveredler und Metallecarbide» sind die Metalle Wolfram, Molybdän, Vanadin, Chrom, Mangan, Niob und Tantal sowie die Carbide dieser Metalle beschrieben. Im Kapitel «Edelmetalle» sind Gold, Silber und die Platinmetalle zusammengestellt. Ein Abschnitt der «Seltenen Metalle» enthält die Technologie des Titans, Zirkons, Thoriums, Urans, der seltenen Erden, des Berylliums, Galliums und Germaniums. Ein Kapitel «Schutz metallischer Oberflächen» behandelt die Erscheinungen der Korrosion und ihre Verhinderung durch Oberflächenschutz. Die *Chemische Technologie* schließt ab mit einigen speziellen Themen, deren Beherrschung für den in der chemischen Technik Tätigen wichtig ist. So findet sich im Abschnitt «Meß- und Regeltechnik» eine Zusammenstellung moderner einschlägiger Apparate. Die Fragen der Energieversorgung, Dampf, Wasser, Kälte usw. sowie allgemeine Grundsätze der Fabrikplanung werden in Form eines Überblicks zusammengefaßt. Besondere Kapitel schildern Probleme der Arbeitssicherheit und des Gesundheitsschutzes sowie des gewerblichen Rechtsschutzes und des Erfinderrechts. Der noch ausstehende vierte Band behandelt den zweiten Teil der organischen Technologie.

Grundriß der technischen Chemie. Von C. KRÜGER. Teil IV: *Technische Brennstoffchemie*. 227 Seiten. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1953. Kartoniert DM 18.80. – Die Bedeutung, die die Brennstoffe für die Energiegewinnung und -speicherung sowie für Antriebszwecke besitzen und die am besten am heutigen Stand des Licht-, Kraft- und Verkehrs wesens zu erassen ist, hat zur Entwicklung eines eigenen Wissenschaftszweiges im Rahmen der organischen Chemie, der Brennstoffchemie, geführt. Dementsprechend ergibt sich auch die gesonderte Darstellung der Gewinnung und Veredlung der mineralischen wie künstlichen Brennstoffe im Rahmen des *Grundrisses der technischen Chemie* (vgl. *Chimia* 6, 70, 1952), dessen organischer Teil mit dem vorliegenden Teil IV beginnt. Entsprechend der in den bereits erschienenen Teilen gewählten Darstellungsart, sind auch hier die physikalischen und chemischen Einzelprozesse der Verfahren in den Vordergrund gerückt und die Verfahrensschemata zurückgestellt.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol. I. Von MIRIAM REINER. XII + 142 Seiten. Academic Press, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 4.50.

Biochemistry and Physiology of Nutrition, Vol. I. Von G. H. BOURNE und G. W. KIDDER. XIII + 569 Seiten. Academic Press, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 13.00.

A Manual for the Organic Chemistry Laboratory. Von L. C. ANDERSON und W. E. BACHMANN. XVI + 166 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London, 1953. Ringheftung S 2.75.

Les protéines. Rapports et discussions du 9^e Conseil de Chimie tenu à l'Université de Bruxelles du 6 au 14 avril 1953. Publiés par les Secrétaires du Conseil sous les auspices du Comité Scientifique de l'Institut International de Chimie Solvay. 350 pages. R. Stoops, éditeur, Bruxelles 1953. Relié.

Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946, Bände 40, 41, 42: Biochemie, Teile II, III, IV. Von R. KUHN. 241, 201, 318 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1953. Kartoniert DM 15.–, 15.–, 17.–.

Organic Syntheses, Vol. 33 (1953). Herausgegeben von C. C. PRICE u. a. VI + 115 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall, Ltd., London, 1953. Gebunden S 3.50.

Chemisches Rechnen für Laboranten. Von WERNER HUNER. 81 Seiten. Helbling & Lichtenhahn, Basel 1953. Gebunden Fr. 4.90.

Julius Robert Mayer über Auslösung. Von W. OSTWALD, herausgegeben von A. MITTASCH. 56 Seiten. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1953. Kartoniert DM 2.50.

Deux fascicules de l'Organisation Européenne de Coopération Economique (O.E.C.E.), Paris (Comité des produits chimiques): Rapport sur l'évolution de la situation des matières sulfureuses au cours de l'année 1952. Texte et tableaux. 35 pages. – Rapport intérimaire sur les matières tannantes. Texte et tableaux. 10 pages. Paris 1953. s.p.

Biologie und Wirkung der Fermente. 4. Colloquium der Gesellschaft für physiologische Chemie am 17./18. April 1953 in Mosbach/Baden. 176 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1953. Broschiert DM 19.60.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten August und September 1953 folgende Exporte zu verzeichnen:

Warengruppe	August 1953	September 1953
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	28 076	27 959
b) Chemikalien*	6 499	8 691
c) Farbstoffe	23 119	20 175
d) Technische Fette, Öle usw.	1 505	1 899
Total	59 199	58 724
Zum Vergleich 1952	43 943	46 367

* ohne Zollpositionen 1084–7

Einmal mehr stehen die Probleme der Europäischen Zahlungsunion und die Fragen, die sich aus der Mitgliedschaft der Schweiz bei dieser Organisation ergeben, im Brennpunkt der wirtschaftspolitischen Diskussion. Auf internationalem Boden herrscht ein reger Gedankenaustausch darüber, was Ende Juni 1954, wenn die Geltungsdauer der EPU abläuft, geschehen soll. Die Meinungen darüber, ob die Zahlungsunion nochmals für ein Jahr in ihrer jetzigen Form zu verlängern sei, oder ob eine Revision zweckmäßig wäre, etwa in dem Sinn, daß die Schuldnerländer in verstärktem Maße Goldzahlungen zu leisten hätten, was zu dem dringend erwünschten Abbau der Kreditgewährung durch die Gläubigerstaaten führen würde, sind noch nicht geklärt. In diesem Zusammenhang spielt auch die Frage der Wiederherstellung der Konvertibilität aller wichtigen Währungen eine bedeutende Rolle. Leider herrscht zurzeit noch eine gewisse Konfusion darüber, was unter dieser Konvertibilität eigentlich verstanden werden soll. Gerade zwischen den Briten und den Deutschen, die beide als die treibenden Kräfte in den Auseinandersetzungen über die Lockerung der Devisenbewirtschaftung anzusehen sind, gehen die Ansichten darüber recht erheblich auseinander.

Obwohl also der Weg, der ab Mitte 1954 beschritten werden soll, noch nicht abgesteckt ist, besteht doch Einigkeit in dem Punkte, daß die Rückkehr zum starren Bilateralismus, wie er vor der Schaffung der EPU herrschte, nicht erwogen werden

kann. Die Frage ist nur, ob auf die bisherige behutsame Weise weiterhin vorgegangen werden soll, oder ob die europäische Wirtschaft, die sich ja immer noch in einem recht labilen Zustand befindet, neuen Experimenten mit ungewissem Resultat ausgesetzt werden darf.

Für unser Land ergeben sich besondere Probleme daraus, daß die an sich sehr erfreuliche Aktivität unserer Außenwirtschaft im Rahmen des über die EPU gehenden Zahlungsverkehrs ständig zu Überschüssen zugunsten der Schweiz führt, die zum größeren Teil durch die Kredite, welche die Eidgenossenschaft der Zahlungsunion einräumte, ausgeglichen werden müssen. Sollte sich die gegenwärtige Entwicklung fortsetzen, so muß mit der vorzeitigen Erschöpfung dieser Kredite, die ja bereits einmal durch eine sogenannte Rallonge erhöht wurden, gerechnet werden. Da die Gewährung neuer Kredite wohl mit gewissen Schwierigkeiten verbunden wäre, so ist zu versuchen, durch Verminderung der EPU-Überschüsse eine Verlangsamung in der Beanspruchung der bisher vom Bund bewilligten Mittel herbeizuführen. Dies soll richtigerweise nicht in erster Linie durch eine Beschränkung des Exportes, sondern wenn irgend möglich durch eine Steigerung der Einfuhren aus den Zahlungsunionenländern geschehen. In diesem Sinne hat denn auch der Vorort des Schweizerischen Handels- und Industrie-Vereins kürzlich einen Appell an die interessierten Kreise gerichtet und die Importeure eingeladen, der Deckung ihres Bedarfes in EPU-Ländern besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

In der Berichtsperiode haben nur mit einem Staate, nämlich mit den Niederlanden, Wirtschaftsverhandlungen stattgefunden. Da Holland den größeren Teil seiner Einfuhr, namentlich auch auf dem Chemiegebiet, liberalisiert hat, ergaben sich in bezug auf die Neuregelung des Warenverkehrs keine besonderen Schwierigkeiten. Für die weiterhin kontingentierten Waren, so z. B. für Textilhilfsmittel, für gewisse Kunststoffe und für Farben und Lacke, wurden Quoten vereinbart, welche die volle Ausnützung der kommerziellen Möglichkeiten erlauben sollten.

Weniger erfreulich ist nach wie vor der Warenverkehr mit Frankreich. Obwohl die letzten Vereinbarungen mit diesem Land Ende September 1953 abliefen, stand bis Mitte Oktober nicht fest, wann neue Verhandlungen stattfinden könnten. Solange aber kein neues Abkommen unterzeichnet ist, stellen die französischen Behörden für kontingentierte Erzeugnisse, zu denen bedeutendste Exportprodukte, wie die Farbstoffe, im-

mer noch gehören, keine Importbewilligungen aus, was zu schwerwiegenden Unterbrüchen in der Versorgung der französischen Verbraucher führt. Die gleiche Situation lag schon vor sechs Monaten vor. Auch damals war es nicht möglich, rechtzeitig mit einer französischen Delegation an den Verhandlungstisch zu sitzen. Daß diese Verhältnisse in den Exporteurkreisen zu einer eigentlichen Verbitterung führten, ist

um so verständlicher, als die Schweiz dank ihrer liberalen Importpolitik nach wie vor zu den besten Kunden Frankreichs gehört und deshalb eine etwas entgegenkommendere Behandlung durch den französischen Handelspartner erwarten dürfte.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen
Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

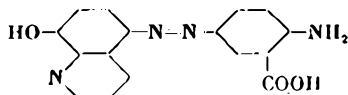
Fachstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Dis- und Trisazofarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

287869 (50). Aus der Diazoverbindung des Aminoazofarbstoffes der Formel

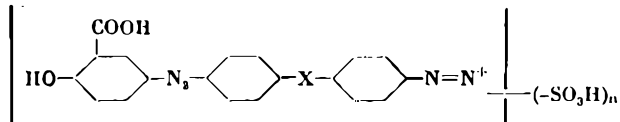


und 2-Phenylamino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure. Substantiver Baumwollfarbstoff, violette Töne, nachgekupfert in sehr gut wasch- und lichtechte, rötlichblaue Färbungen übergehend.

290298 (51). Kondensation von 1 Mol Cyanurhalogenid mit 1 Mol 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure und 2 Mol 4-Amino-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure. Auf Cellulose grünstichgelbe Töne von sehr guter neutraler und alkalischer Ätzbarkeit.

J. R. Geigy AG., Basel:

291811 (50). Trisazofarbstoff. Durch Kuppeln von Diazomononzo-
verbindungen der Formel



worin X die direkte Kohlenstoffbindung oder ein Brückenglied $\text{-NH}\cdot\text{CO}\cdot$ oder $\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot$ und n Null oder 1 bedeuten, mit 2-(3'- oder 4'-Aminobenzoylamino)-5-oxy-naphthalin-7-sulfonsäuren, Weiterdiazotieren und Kuppeln mit 1 Mol 1,3-Dioxybenzol. Auf Baumwolle gut wasserecht und rein weiß ätzbar.

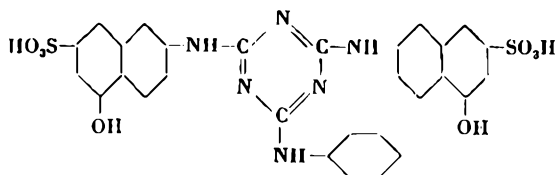
2. Beizenfarbstoffe und Metallkomplexe

a) Für Baumwolle

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

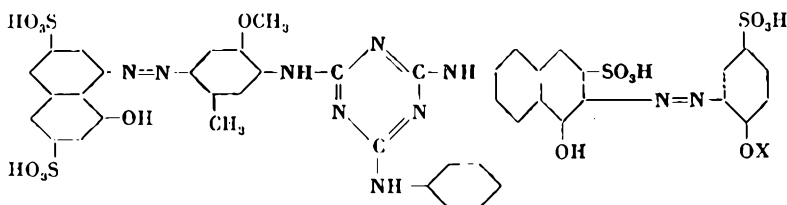
287868 (50). Trisnzofarbstoff aus 1,3-Dioxybenzol, diazotiertem 1-Oxy-2-aminobenzol-4-carbonsäurephenylamid und der durch einseitige Kupplung von tetrazotiertem 4,4'-Diaminodiphenyl mit 1-Oxybenzol-2-carbonsäure erhältlichen Diazoazoverbindung. Nachgekupfert braune, licht- und saechte Töne.

289687 (50). Aus zwei Mol diazotiertem 1-Oxy-2-aminobenzol-5-carbonsäurephenylamid und einem Mol der Verbindung der Formel



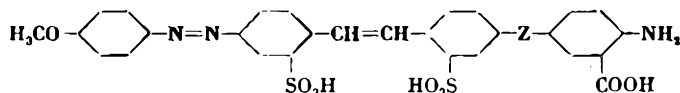
Nachgekupfert wasch- und lichtechte rotstichig violette Töne.

289989 (50). Einwirkung kupferabgebender Mittel auf den Disazofarbstoff der Formel

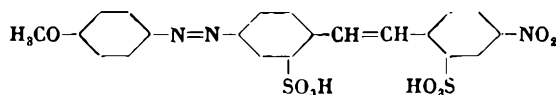


worin X einen sich bei der Metallisierung abspaltenden Rest bedeutet, derart, daß die Kupferverbindung des o,o'-Dioxyazofarbstoffes entsteht. Reine lichtechte, bordeauxrote Töne.

290584 (50). Man kuppelt die Diazoverbindung eines Amins der Formel

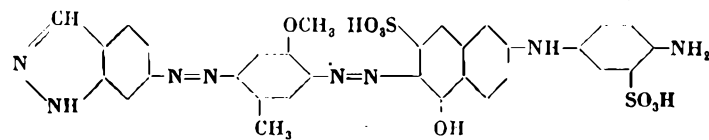


worin Z die bei der Kondensation der Verbindung der Formel



mit 2,5-Diaminobenzol-1-carbonsäure entstehende stickstoffhaltige Atomgruppierung bedeutet, mit 1-[1',1'']-Diphenyl-(4')-3-methyl-5-pyrazolon. Nachgekupfert licht- und waschechte, orange Töne.

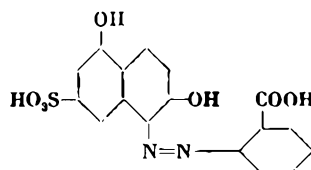
291197 (50). Man kuppelt die Diazoverbindung des Aminoazofarbstoffes der Formel



mit 8-Oxychinolin. Nachgekupfert wasch- und lichtechte, marine-
blaue Töne.

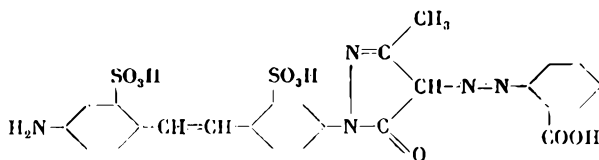
Sandoz AG., Basel:

289688 (50). Trisazofarbstoff aus einem Mol tetrazotiertem 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diamino-1,1'-diphenyl, einem Mol 1-Oxynaphtalin-3,8-disulfonsäure und einem Mol der Kupferkomplexverbindung aus dem Farbstoff der Formel



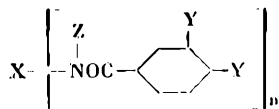
und enttinchylierender Kupferung. Echte marineblaue Töne.

290294 (50). Aus zwei Mol des Amins der Formel



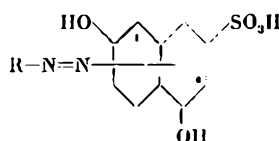
und ein Mol Fumarsäuredichlorid. Nachgekupfert klare licht- und waschechte Gelbtöne.

290299 (51). Einwirkung von Diazo- bzw. Tetrazoverbindungen aus einem Amin bzw. Diamin der Formel

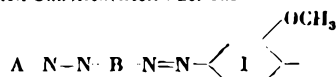


worin X einen gegebenenfalls auch Azosubstituenten enthaltenden Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe, ein Y NH_2 , das andere Y eine gegebenenfalls veresterte Carbonsäuregruppe, Z Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl und n die Zahl 1 oder 2 bedeutet, auf Verbindungen mit kupplungsfähiger Methylengruppe oder auf in o-Stellung zur HO-Gruppe kuppelnde Oxybenzol- oder Oxynaphthalinderivate. Je nach Ausgangsstoffen verschiedene Nuancen; die gekupferten Färbungen sind gut licht- und waschecht.

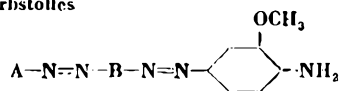
290585 (51). Man koppelt Azofarbstoffe der Zusammensetzung



worin die Azogruppe mit dem 1- oder 6-ständigen C-Atom des Naphthalinkernes verknüpft ist und R für den Rest einer Diazokomponente der Benzolreihe mit einem zur Azogruppe orthoständigen, metallkomplexbildenden Substituenten oder für



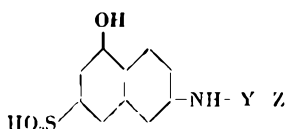
steht, wobei A den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe und B einen Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe, in welchem die Azogruppen in para-Stellung zueinander stehen, bedeuten und in der Kern I noch weiter durch Methyl-, Methoxy- oder Acylaminogruppen substituiert sein kann, oder die Kupferkomplexe dieser Azofarbstoffe, in denjenigen Fällen, in denen dem Rest R die erstgenannte Bedeutung zukommt, mit der Diazoverbindung des Aminodisazofarbstoffes



worin A, B und I obige Bedeutung haben, und in denjenigen Fällen, in denen R die zweitgenannte Bedeutung hat, mit der Diazoverbindung eines Amins der Benzolreihe, das, der ersten Definition von R entsprechend, eine zur Aminogruppe orthoständige, metallkomplexbildende Gruppe trägt, und behandelt hierauf die erhaltenen Polyaazofarbstoffe, die insgesamt mindestens zwei Sulfonsäuregruppen enthalten sollen, in Substanz oder auf der Faser mit kupferabgebenden Mitteln. Rot- bis grünstichig graue Töne von hervorragender Licht- und Waschechtheit.

J. R. Geigy AG., Basel:

291510 (51). Unsymmetrische kupferhaltige Disazofarbstoffe der Diphenylreihe. Aus 4,4'-Tetrazo-3,3'-dialkoxy-diphenyl, 1-Oxynaphthalin-3,8- oder -4,8-disulfonsäure und einer Kupplungskomponente der Formel



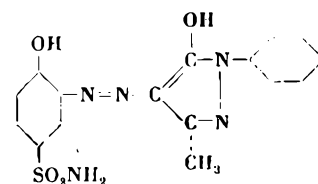
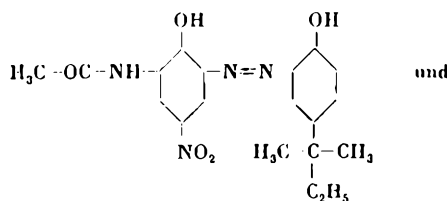
worin Y einen Phenyl- oder Diphenylrest und Z einen in para-Stellung zur Iminogruppe befindlichen Acylaminorest bedeutet, und Kupferung. Vorzügliches Ziehvermögen und reine echte Töne.

291814 (51). Aus 1 Mol 4,4'-Tetrazodiphenyl-3,3'-diglykolsäure und 2 Mol einer 2-(4'-Acylamino-phenylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. Aus Glaubersalz enthaltendem Bad reine blaue Töne, nachgekupfert licht- und waschecht werdend.

b) Für Wolle

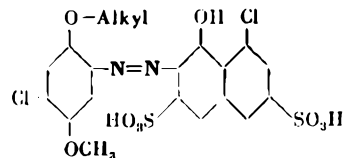
Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

288729 (50). Einwirkung kobaltabgebender Mittel auf ein Gemisch der Farbstoffe der Formeln



derart, daß je ein Molekül der zwei Ausgangsfarbstoffe an ein Kobaltatom komplex gebunden werden. Licht- und waschechte, orangebraune Töne.

290297 (51). Einwirkung chromabgebender Mittel auf den Farbstoff der Formel



derart, daß der Chromkomplex des entsprechenden o,o'-Dioxymonoazofarbstoffes entsteht, der pro Molekül Farbstoff ein Atom Chrom komplex gebunden enthält. Reine rotstichig blaue Töne.

289990 (50). Aus 1-n-Octyl-3-methyl-5-pyrazolon und diazotierter 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure. Nachchromiert echte rote Töne.

291508 (50). Aus diazotierten 4-Chlor-6-acetylamin-2-amino-1-oxybenzol und 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure. Nachchromiert leuchtende grünblaue Töne.

291815 (51). Aus 4-Nitro-2-diazo-1-oxybenzol-6-sulfonsäure und 4-Octyl-1-oxybenzol. Nachchromiert oder im Einbadchromierverfahren hervorragend echte dunkelbraune Töne.

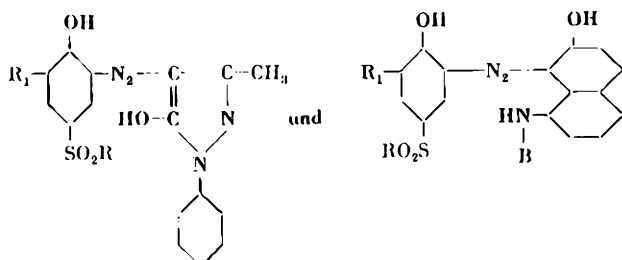
Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»), Ludwigshafen am Rhein:

288730 (P 49). Aus diazotiertem 1-Aminobenzol-2-sulfonbenzoylamid und 1-(3'-Sulphophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon. Gelbe, sehr echte Töne, nachchromierbar.

J. R. Geigy AG., Basel:

291509 (50). Aus diazotierten 6-Nitro-4-alkyl- bzw. -4-cycloalkyl-2-aminophenolen und 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure-3'-sulfonsäure-diamiden. Nach der Einbadchromiermethode unter vollständiger Erschöpfung der Bäder volle, echte blautichigrote Färbungen.

291812 (51). Wasserlösliche Chromkomplexe. Durch Chromieren eines Gemisches äquimolekularer Mengen der Farbstoffe der Formeln



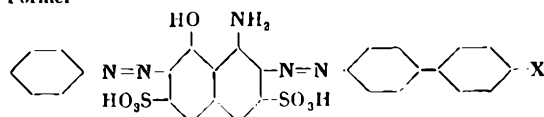
worin $R = \text{NH}_2$ oder CH_3 , $R_1 = \text{H}$, CH_3 oder Cl und B einen niedern Acylrest bedeuten. Dunkelbraune Töne.

291813 (51). Aus diazotiertem 2-Aminobenzoesäure-4- oder -5-sulfonsäureamid oder -sulfonsäureethanolamid und einem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, das wohl Halogenatome, aber keine sauren, salzbildenden Gruppen enthalten soll. Gelbe Töne, beim Nachchromieren rotstichig werdend.

3. Lederfarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

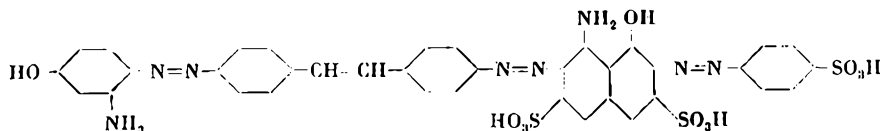
290295 (51). Man kuppelt die Diazodisazoverbindung des Amins der Formel



worin X eine diazotierbare Aminogruppe darstellt, mit 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure. Auf chromgegerbtem Leder schöne blautichig schwarze Töne.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

288427 (P 49). Trisazofarbstoff der Formel



Graue bis schwarze, echte Töne.

4. Azopigmente

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

290296 (51). Aus 4-Chlor-2-methyl-1-diazobenzol und 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-N-n-butyl-o-anisidid. Das Pigment besitzt eine leuchtend orange Farbe und zeigt orange Fluoreszenz.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Saure Wollfarbstoffe

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

287873 (P 49). Aus 1-Amino-4-halogenanthrachinon-2-sulfonsäure und 1-Amino-4-glykolaminobenzol. Gut löslicher und gut egalisierender Farbstoff: auf Wolle klare grünstig blaue Töne von hervorragender Egalität.

289993 (P 49). Aus 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure und 1-Amino-3-(4'-methoxybenzoylamino)-benzol. Auf Mischgeweben aus Zellwolle und Wolle aus neutralem Bad klare blaue, licht- und walkechte Töne.

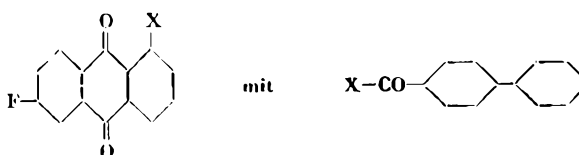
2. Küpenfarbstoffe

a) Acylaminoanthrachinone

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

288428 (50). Aus 1-Aminoanthrachinon-6-methylsulfon und solchen Mitteln, die den Rest $-\text{OC}-$ abgeben. Licht-echte reingelbe Töne auf Baumwolle.

289992 (50). Kondensation von



worin das eine X eine Aminogruppe und das andere X ein Halogenatom bedeutet. Auf Baumwolle reine grünstichig gelbe Töne.

b) Carbazole

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

287870 (50). Carbazolierung von 1,1'-4',1''-4''',1'''-4''''-Pent-anthrimid. Auf Baumwolle echte graue Töne.

287871 (50). Behandlung von 6,7-Dichlor-4,5'-dibenzoylamino-1,1'-dianthrimid mit carbazolierenden Mitteln. Auf Baumwolle echte braune Töne.

c) Andere Ringsysteme

J. M. Danner und Prof. Dr. W. Zerweck, Frankfurt am Main-Fechenheim:

288429 (P 49 und 50). Schwefelhaltige Kondensationsprodukte; durch Behandeln von N-freien Chinonen mit sechs kondensierten Benzol-Ringen in einer Aluminiumchloridschmelze mit Schwefeldioxyd. Echte Färbungen im Zeugdruck.

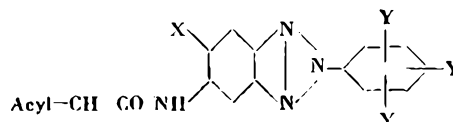
Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

291198 (P 49). N,N'-Diacylhydrazide, welche die Diacylhydrazidgruppe ein- oder mehrmals enthalten, wobei ein Acyl das Radikal einer Anthrachinoncarbonsäure und das andere Acyl der Rest einer andern Carbonsäure ist, werden mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt.

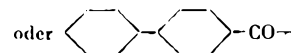
3. Leukoester

Durand & Huguenin AG., Basel:

287872 (50). Man kuppelt diazotiertes 1-Aminoanthrachinon mit einem 5-Acyl-acetylamino-2-phenyl-1,3-benzotriazol der Formel



worin Acyl den Rest $\text{CH}_3\text{CO}-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$



X Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy und Y Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy bedeutet, und führt den entstandenen Azofarbstoff in seinen Leukoschwefelsäureester über. Gute Affinität zur vegetabilen Faser und gute Echtheiten.

4. Andere Anthrachinonfarbstoffe

Sandoz AG., Basel:

288173 (50). Aus einem Mol einer Anthrachinonverbindung, welche in 1- und 5-Stellung austauschbare Substituenten trägt, und zwei Mol Amylamin. Zum Färben von Polystyrol, Nitro- und Spritlacken.

C. Andere Farbstoffe

1. Phthalocyanine

The Sherwin-Williams Company, Cleveland:

287874 (P 41). Durch Umsetzen von o-Dinitrilen, Ammoniak und Cupriacetat, in einem organischen Lösungsmittel, unter Einführung von Ammoniak in gasförmiger Form.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

287875 (P 48). Neuartige komplexe Kobaltverbindung. Man unterwirft Phthalsäure oder deren funktionelle Derivate in Gegenwart von

Co-Salzen den zur Phthalocyaninbildung führenden Bedingungen und bricht die Reaktion ab, sobald wesentliche Mengen eines gelbbraunen Umsetzungsproduktes entstanden sind, aber bevor wesentliche Mengen an Kobaltphthalocyanin gebildet sind. Durch Wärme leicht in Kobaltphthalocyanin überführbar. Für Textilfärberei und Textildruck.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»), Ludwigshafen am Rhein:

288731 (P 49). Durch Erhitzen von Phthalocyaninfarbstoffen mit Sulfonierungsmitteln, derart, daß das Reaktionsgemisch während der ganzen Umsetzung ein trockenes Pulver bildet.

289073 (P 49). Erhitzen von Kobaltphthalocyanin in Gegenwart von wasserfreiem Metallchloriden mit γ -Butyrolacton so lange, bis das entstandene Erzeugnis in alkalischer Natriumhyposulfatlösung löslich, in wässrigen Alkalien jedoch unlöslich ist. Aus der Küpe auf Baumwolle blaue Töne.

290586 (P 49). Man erhitzt ein Mol Kobaltphthalocyanin in Gegenwart eines Chlorids eines dreiwertigen Metalles mit zwei Mol Trichloressigsäure. Auf Baumwolle und Viscose klare blaugrüne, lichtechte Töne.

290893 (P 50). Kobaltphthalocyanin wird in Gegenwart von wasserfreien Metallhalogeniden so lange mit Bernsteinsäureanhydrid auf 150–175°C erhitzt, bis das Umsetzungsprodukt in alkalischer Natriumhyposulfatlösung löslich, aber in wässrigen Alkalihydroxyden unlöslich ist. Aus der Küpe auf Cellulose echte blaue Töne.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

290892 (50). Metallfreie β -Phthalocyanine in dispergierbarer Form. Aus den entsprechenden Roh-Phthalocyaninen durch Vermahlen mit Mahlsubstraten bei über 80°C und nachfolgendem Weglosen der Mahlsubstrate.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

291816 (P 49). Umsetzung von Kupfer-tetra-4-p-tolylmercapto-phthalocyanin mit sym. Dichlor-dimethyläther, derart, daß drei Chlormethylgruppen in das Molekül eintreten. Grünes Pigment.

291817 (P 50). Aus 2 Mol Dimethylmalonsäureanhydrid, 2 Mol Phthalsäureanhydrid, Harnstoff und einer Nickelverbindung. Dunkelblaues Pigment.

291818 (P 50). Aus Δ^1 -Tetrahydro-phthalsäureanhydrid, Harnstoff und einer Nickelverbindung. Marineblaues Pigment.

2. Nitrofarbstoffe

Dr. M. Erlenbach und Dr. A. Sieglitz, Frankfurt am Main-Höchst:

289072 (P 49). Durch Kondensation von 1-Halogen-2-nitro-4-trifluormethylbenzol mit aromatischen Aminosulfonsäuren. Auf Wolle klare egale, sehr gut licht-, alkali- und waschechte Töne.

Pigmente

Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle:

287876 (49). Feinverteiltes Titandioxyd in Rutilmodifikation. Titontetrachloriddampf, dem geringe Mengen eines Aluminium enthaltenden und unter den Bedingungen der Zersetzung Al_2O_3 bildenden Stoffes zugesetzt wurden, und sauerstoffhaltiges Gas werden zu einer Flamme entzündet.

287877 (49). Anstelle des Aluminium enthaltenden Stoffes wird ein Silicium enthaltender Stoff verwendet.

Kunstseide

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Wuppertal-Elberfeld:

287031 (P 49). Herstellung von Lösungen von Polyvinylchlorid oder dessen Mischpolymerisaten, zwecks Herstellung von Fäden, Borsten und Filmen. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und einem Zusatzstoff verwendet, welcher Polyacrylnitril vollständig löst, für sich allein aber mit Polyvinylchlorid keine verspinnbare Lösung liefert.

290841 (P 50). Anspinnen eines künstlichen Fadens an einer Spinnmaschine mit einem geschränkten Walzenpaar. Das eine Ende eines Fadenstückes, das in einem schwenkbaren Rohre läuft, durch das Flüssigkeit strömt, wird mit Hilfe des Rohres an das vordere Ende

des Walzenpaares vorgezogen und der Faden mehrfach in Schraubenwindungen an dieser Stelle um dieses Walzenpaar herumgeführt und anschließend das Rohr an den Anfang des Walzenpaares zurückgeführt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»), Ludwigshafen am Rhein:

288128 (P 48 und 50). Fäden, Haare und Borsten aus Polyvinylchlorid. Dessen Lösungen in wasserlöslichen zyklischen Äthern werden in Wasser versponnen unter gleichzeitigem Strecken.

289031 (P 50). Fäden, Haare, Borsten usw. aus Acrylnitrilpolymerisaten. Dessen Lösungen werden in ein Fällbad versponnen, das in der gleichen Richtung fließt, in der die Gebilde unter Streckung abgezogen werden.

American Viscose Corporation, Philadelphia:

289952 (P 49). Eine Lösung von Polyacrylnitril oder eines Copolymeren, welche mindestens 65 % Acrylnitril im Molekül enthält, wird in eine wässrige Lösung, welche 20 bis 80 % eines Dimethylamids einer gesättigten niederen Fettsäure enthält, ausgestoßen. Die Konzentration des Fällbades wird dabei praktisch konstant gehalten.

Phrix-Werke Aktiengesellschaft, Hamburg:

290224 (P 49). Kontinuierliches Verformen organischer Polymerisate oder Polykondensate aus der Schmelze, derart, daß man das geschmolzene Gut auf eine Temperatur abkühlt, die nur wenig über dem Schmelzpunkt liegt, und erst unmittelbar vor dem Verformen auf die erforderliche Spinnatemperatur erhitzt. Dadurch lassen sich Depolymerisationsvorgänge vermeiden.

291782 (P 50). Gut filtrierbare Viscose mit über 7 % Cellulose und einem Alkaliverhältnis unter 1,0. Cellulose wird bei über 18°C mit 16–20prozentiger Natronlauge behandelt und die Alkalicellulose bei einem Cellulosepolymerisationsgrad von 250–400, ohne Abpressen des Laugenüberschusses, bei 20–40°C sulfidiert.

Courtaulds Limited, London:

290225 (P 49). Ausstoßen einer wässrigen essigsauren Lösung von Celluloseacetat in ein wässriges Kongulierbad, das Kaliumacetat und Essigsäure enthält. Die sich anreichernde Essigsäure wird zurückgewonnen, indem man einen Teil des Bades abzieht, daraus eine Doppelverbindung der Formel $CH_3COOH-CH_3COOK$ ausfällt und diese durch Erhitzen zersetzt.

Inventa AG, für Forschung und Patentverwertung, Luzern:

290552 (51). Verspinnen von Polyamiden unter Verwendung von in Serie geschalteten Pumpen. Zwischen Förderpumpe und einer Meßpumpe wird ein Rückstromventil geschaltet, durch das ein Teil der geförderten Schmelze in den Sumpf zurückgeführt wird. Bewirkt eine bessere Homogenität der Schmelze im Sumpf.

291152 (50). Verstrecken von Fäden aus Superspnyamiden und Superspnyurethanen unter Verwendung zweier Walzensysteme und eines Organs, das dem Faden durch Reibung eine Vorspannung erteilt. Vorschleppung und Umschlingungswinkel werden derart gewählt, daß der Faden nicht über die Lieferwalze rutscht und daß an einer bestimmten Stelle der Lieferwalze die erforderliche Verstreckspannung erreicht wird.

Société Rhodiacene, Paris:

291153 (P 50). Eine Lösung von Polyacrylnitril in einem hochsiedenden Lösungsmittel, das mindestens zum Teil aus Dimethylformamid besteht, wird in eine Zelle, deren Wände auf einer Temperatur von 100–200°C gehalten werden, versponnen und hierauf die Dampfatemosphäre abgekühlt, zwecks Kondensation der Lösungsmitteldämpfe.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem:

291465 (P 49). Schmelzspinnen von Hochpolymeren. Die Schmelze wird durch Löcher hindurch gepreßt, welche sich in Edelmetalleinsätzen befinden, die in aus unedlem Metall hergestellten Spinnndüsenboden eingelagert sind.

Textile & Chemical Research Company Limited, Guernsey:

291467 (P 50). Trockenspinnen von Viscose bei gewöhnlicher Temperatur eines mindestens 8 % Cellulose enthaltenden Celluloseextraktes mit einer Viskosität von über 1000 Poisen unter Strecken und nachfolgendem Regenerieren.

E. MEYER

Über den Mechanismus der Additions- und Substitutionsreaktionen*

Von R. WIZINGER

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

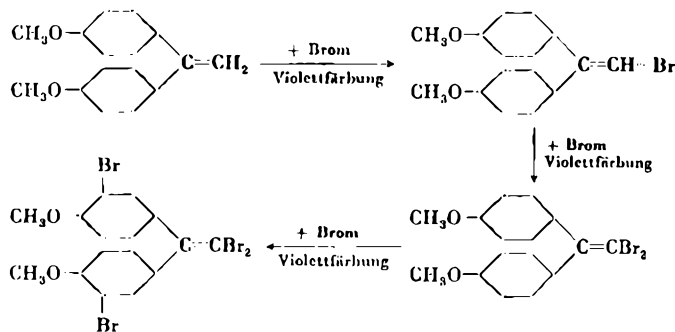
Herr Präsident,
Meine Damen und Herren,

Im Herbst 1921 wandte ich mich an Professor PAUL PFEIFFER, den Altmeister auf dem Gebiet der organischen Molekülverbindungen, mit der Bitte, mir ein Thema für meine Dissertation vorzuschlagen. PFEIFFER beschäftigte sich damals mit der Frage, ob bei der Addition von Brom an Äthylene sich primär lockere Molekülverbindungen bilden, in denen das Äthylens und das Brommolekül noch als solche vorhanden sind. Er stellte mir die Aufgabe, zu untersuchen, ob eine höchst merkwürdige Farbreaktion des α,α -Dianisyläthylens mit Brom, die GATTERMANN¹ schon 1889 beobachtet hatte, auf die Bildung einer solchen Vorverbindung zurückzuführen sei.

Bläst man über Kristalle von Dianisyläthylen Bromdampf, so werden sie wundervoll rotviolett. Allein nach wenigen Augenblicken verschwindet die Farbe wieder. Man kann diese Reaktion einige Male wiederholen; schließlich bleibt sie aus.

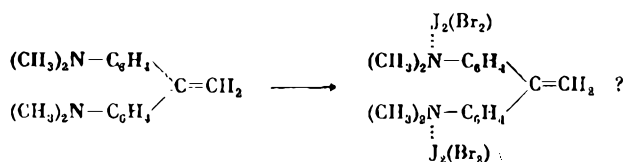
Nun sollte ich versuchen, dieses so kurzlebigen, intensiv violettroten Produktes habhaft zu werden, und feststellen, ob hier eine Molekülverbindung von Brom mit Dianisyläthylen vorläge, die dann unter Entfärbung in ein normales Äthylendibromid übergehen würde.

Zunächst ergab sich zu unserer Überraschung, daß das Dianisyläthylen mit Brom gar kein normales Dibromid bildet. Mit einem Molekül Brom entsteht α,α -Dianisyl- β -bromäthylen, und ein Molekül HBr entweicht. Wir erhalten also ein Substitutionsprodukt. Die Äthylengruppe des Dianisyläthylens hat demnach aromatischen Charakter wie die Doppelbindung im Benzol. Das feste Dianisyl- β -bromäthylen gibt mit Bromdampf wiederum die geheimnisvolle Violettfärbung, und es bildet sich α,α -Dianisyl- β,β -dibromäthylen. Auch dieses Produkt zeigt wieder die Farbreaktion mit Bromdampf. Nun aber findet Substitution in den Benzolkernen in o-Stellung zu den Methoxylgruppen statt. Dieses Substitutionsprodukt nun gibt mit Brom keine Violettfärbung mehr.



mit Brom keine
Violettfärbung

Die Feststellung, daß die Doppelbindung des Dianisyläthylens zur normalen Bromaddition nicht befähigt ist, sondern aromatischen Charakter hat, war zunächst nicht verständlich, und weiterhin blieb rätselhaft, worauf die schöne GATTERMANNsche Reaktion zurückzuführen ist, denn ich konnte diese unbeständige farbige Substanz nicht fassen. In der Hoffnung, beständigere tieffarbige Vorverbindungen zu erhalten, wandten wir uns dem α,α -Bis-dimethylaminophenyl-äthylen zu. Dieses gibt mit Brom eine intensive blaue Farbreaktion und mit Jod sogar ein tiefgrünes Produkt, während Dianisyläthylen mit Jod nicht reagiert. Hier ließen sich beide Produkte fassen. Es zeigte sich aber, daß je zwei Moleküle Brom oder Jod addiert waren. Um Vorstufen der Addition von Halogen an die Doppelbindung konnte es sich also offensichtlich nicht handeln. Es tauchte der Gedanke auf, ob nicht die Jod- bzw. Brommoleküle per Nebenvalenz an den Stickstoff der Dimethylaminogruppe addiert sein könnten im Sinne des Formelbildes:



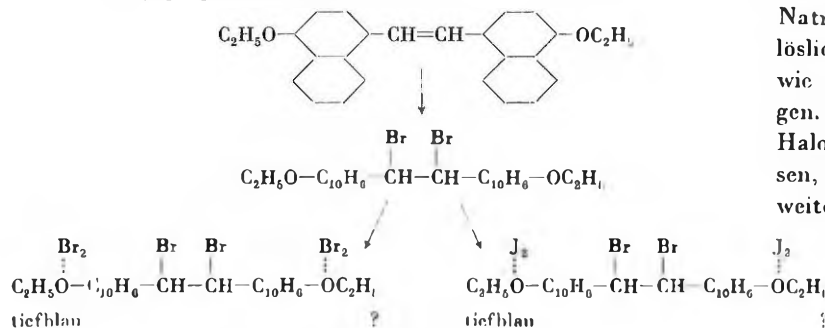
Bei dem damaligen Stand der Erkenntnis über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe erschien eine solche Auffassung wenigstens diskutabel. Besonders zu denken gab uns in diesem Zusammenhang eine Arbeit von HANTZSCH und DENSTORFF² aus dem Jahre 1906. Diese Forscher hatten festgestellt, daß das Diäthoxydinaphthostilben mit einem Molekül Brom in ganz

* Leicht verkürzte Fassung des Vortrages anlässlich der gemeinsamen Tagung der Chemischen Gesellschaften von Nancy, Straßburg, Mülhausen und Basel in Straßburg am 6. Juni 1952.

¹ L. GATTERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1131 (1889).

² A. HANTZSCH und O. DENSTORFF, Liebigs Ann. Chem. 349, 1 (1906).

normaler Weise zunächst ein farbloses Dibromid liefert. Dieses addiert noch weiter Brom und auch Jod, und diese halogenreichen Verbindungen sind intensiv dunkelblau. Da im Diäthoxydinaphlostilbendibromid die Doppelbindung abgesättigt ist, käme – so folgerten HANTZSCH und DENSTORFF – für das überschüssige Halogen nur Nebenvalenzbindung an die Sauerstoffatome der Äthoxylgruppen in Frage:



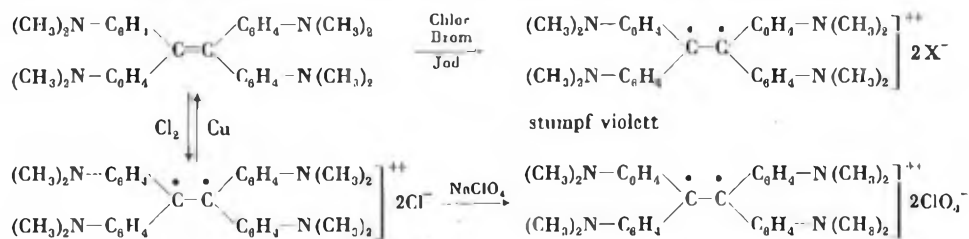
In den Jahren 1924/25 gelang es dem Sprechenden, aufbauend auf Erkenntnissen von W. DILTHEY, einige einfache, umfassende Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe abzuleiten³. Nach diesen Regeln durften Substanzen der von HANTZSCH und DENSTORFF angegebenen Konstitution nicht tiefblau sein. Entweder stimmten die Regeln, dann mußten diese Halogenide eine andere Konstitution besitzen, oder aber die Formelhilder entsprachen der Wirklichkeit, dann waren die Regeln revisionsbedürftig.

Die Aufklärung gelang auf Grund einer Untersuchung über die Additionsfähigkeit der Tetraaryläthylene. Das Tetraphenyläthylen kann weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur Brom oder Jod addieren. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich das Tetraphenyläthylendichlorid fassen. Allein schon bei mäßiger Wärme wird das Chlor abgespalten, und die Doppelbindung bildet sich zurück⁴. Durch das Anbringen von vier Phenylgruppen an die Äthylengruppe wird also deren Fähigkeit zur Bildung normaler Äthylendihalogenide ganz außerordentlich herabgesetzt.

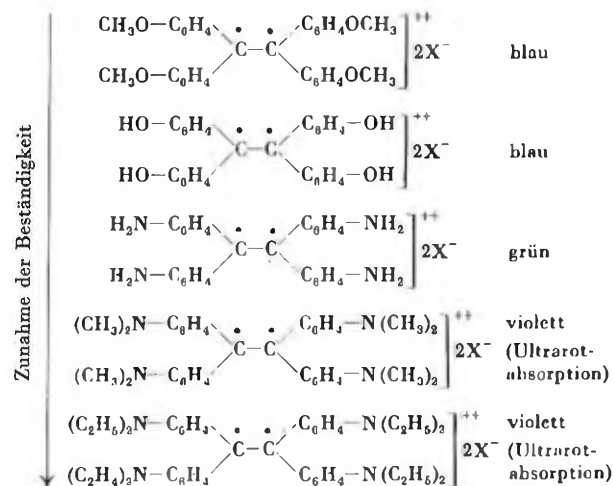
Nach den Erfahrungen beim α,α -Bis-dimethylaminophenyläthylen interessierte uns nun die Frage, wie sich wohl das Tetrakisdimethylaminophenyläthylen gegen Halogene verhalten würde. Da zeigte sich nun, daß dieses Äthylenderivat nicht nur Chlor, sondern auch Brom und Jod mit allergrößter Leichtigkeit addiert⁵.

Diese Additionsprodukte zeigen aber ein völlig anderes Verhalten als normale Äthylendihalogenide. Zu-

nächst fällt ihre intensive Farbe auf. In fester Form besitzen sie starken Metallglanz. In Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante, wie Äther oder Benzol, sind sie unlöslich, dagegen löslich in solchen mit höherer Dielektrizitätskonstante, und zwar mit außerordentlich intensiver violetter Farbe. Allerdings ist dieses Violett etwas stumpf. Das Chlorid und Bromid lösen sich sogar in Wasser. Gibt man zu diesen Lösungen Natriumperchlorat, so fällt augenblicklich ein schwerlösliches Diperechlorat aus. Auch mit komplexen Säuren, wie z. B. HRF₄, erfolgen analoge doppelte Umsetzungen. Diese Tatsachen zwingen zu dem Schluß, daß diese Halogenadditionsprodukte Salzcharakter haben müssen, und die eingehendere Untersuchung hat dies auch weiter bestätigt. Die Halogenaddition erfolgt in ganz anderer Weise als bei einem einfachen Äthylen, nämlich nicht in direkter Bindung an den Kohlenstoff, sondern in indirekter ionoider Bindung. Elektronentheoretisch ist der Vorgang so zu deuten, daß das Äthylen zwei Elektronen an das Halogenmolekül abgibt, wobei zwei Halogenanionen und ein doppelt-positiv geladenes Kation entsteht, für welches eine Dicarbeniumextremform möglich ist. Das Äthylen verhält sich wie ein zweiwertiges Metall. Mit Kupfer kann man aus dem Chlorid das Äthylen wieder in Freiheit setzen.



Gleichzeitig und unabhängig von uns sind auch W. MADELUNG und M. OBERWEGNER⁶ auf diesen Tetraphenyläthyanfarbstoff gestoßen. Wir haben die Untersuchung nun noch auf eine Reihe weiterer Tetraphenyläthylene mit anderen Auxochromen ausgedehnt. Die wichtigsten Typen sind hier wiedergegeben:



³ R. WIZINGER, Z. angew. Chem. 39, 564 (1926), 40, 503, 939 (1927); Habilitationsschrift, Bonn 1927, Organische Farbstoffe, Bonn 1933.

⁴ H. FINKELSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1534 (1910); J. NORRIS, R. THOMAS und M. BROWN, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2952 (1910).

⁵ R. WIZINGER und J. FONTAINE, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1377 (1927). R. KNIPP, Diss. Bonn 1931.

⁶ W. MADELUNG und M. OBERWEGNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2469 (1927).

Die Beständigkeit der Farbsalze nimmt in der angegebenen Reihenfolge zu. Auffallend ist die tiefe Farbe der Farbsalze, die man als verdoppelte Diphenylmethanfarbstoffe ansprechen kann. Das Farbsalz mit Methoxylgruppen ist tiefblau, während das entsprechende Dianisylcarbeniumsalz nur rotorange ist. Die NH_2 -Gruppe erzeugt Tiefgrün. Unerklärlich erschien aber, wieso die Dimethyl- und Diäthylaminogruppe, welche bekanntlich stärker bathochrom wirken als die Aminogruppe, eine hypsochrome Verschiebung des Farbtons nach Stumpfviolett hervorrufen. Später haben wir festgestellt, daß es sich hier nur um einen scheinbaren hypsochromen Effekt handelt. In Wirklichkeit liegt ein bathochromer Effekt vor, denn die Absorptionsbande bei den beiden letzten Farbstoffen der kleinen Tabelle ist zum Teil schon ins Ultrarot abgewandert, und der stumpfviolette Farbton wird durch die ziemlich kompliziert gebauten Bandenreste im Sichtbaren hervorgerufen. Auf das außerordentlich interessante Problem, warum diese Dicarbeniumsalze so tiefartig sind, sei hier nur hingewiesen. Es hat sich ergeben, daß ein naher Zusammenhang besteht mit dem Problem der Inversion der Auxochrome⁷.

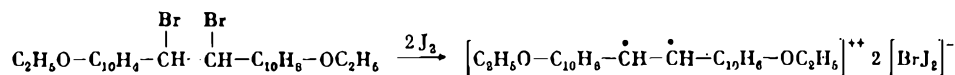
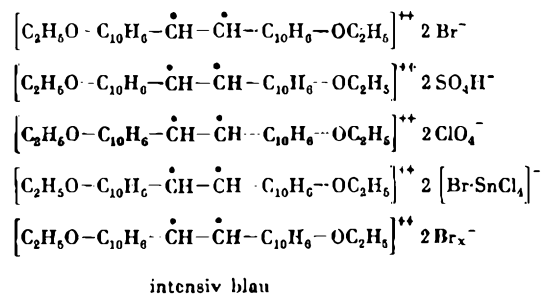
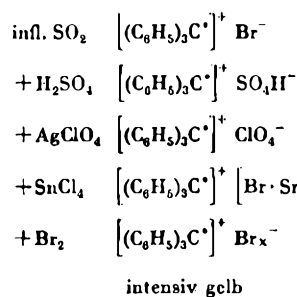
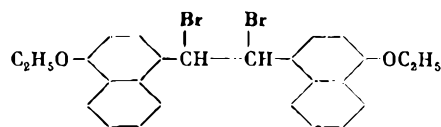
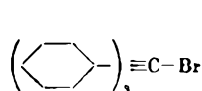
Das Hauptergebnis ist also die Erkenntnis, daß es neben der nichtionoiden Addition auch die ionoide Addition gibt.

Damit war der Schlüssel gegeben zum Verständnis der Farbreaktionen des Diäthoxydinaphtostilbens und seines farblosen Dibromids mit überschüssigem Brom oder Jod. Diese tiefartigen Polyhalogenide besitzen nicht die Struktur von Nebervalenzverbindungen, sondern sind Dicarbeniumsalze wie die Tetraphenyläthanfarbstoffe. Eine mit O. LÜCKER⁸ durchgeführte und später mit H. LÄUFER⁸ ergänzte Untersuchung ergab das klare Resultat, daß wir es im Diäthoxydinaphtostilbendibromid mit einem völligen Analogon zum Triphenylbrommethan zu tun haben.

Das farblose Triphenylbrommethan löst sich bekanntlich farblos in Benzol, dagegen intensiv gelb in flüssigem Schwefeldioxyd unter elektrolytischer Dissoziation in negatives Bromion und positives Triphenylcarbeniumion. Letzteres ist der Träger der gelben Farbe. In festem Zustand und in Benzol hat also das Triphenylbrommethan den Charakter eines nicht ionoiden Halogenalkyls. In flüssigem SO_2 dagegen hat es Salzcharakter. Ganz entsprechend verhält sich nun das Diäthoxydinaphtostil-

bendibromid. In festem Zustand sowie in Benzollösung ist die Verbindung, wie bereits erwähnt, farblos. Es ist ein nichtionoides Äthylendibromid. In flüssigem Schwefeldioxyd dagegen löst es sich intensiv blau. Hier findet Ionisation statt, und zwar in zwei Bromanionen und in ein doppelt positiv geladenes Dicarbeniumion. Wiederum beobachten wir bei den Dicarbeniumsalzen aus Tetraaryläthylenen eine auffallend tiefe Farbe.

Übergießt man Triphenylbrommethan mit konzentrierter Schwefelsäure, so entweicht Bromwasserstoff, und es entsteht eine intensiv gelbe Lösung, welche Triphenylcarbeniumbisulfat enthält. Ganz entsprechend gibt Diäthoxydinaphtostilbendibromid mit konzentrierter Schwefelsäure Bromwasserstoff, wobei eine tiefblaue Lösung des Dicarbeniumbisulfats entsteht. Durch doppelten Umsatz mit Silberperchlorat läßt sich aus Triphenylbrommethan das salzartige, intensiv gelbe Triphenylcarbeniumperchlorat darstellen, analog aus unserem Stilbendibromid mit zwei Mol Silberperchlorat, zwei Mol AgBr und das tiefblaue Diäthoxydinaphtyl-dicarbeniumperchlorat. Triphenylbrommethan gibt mit Zinntetrachlorid ein intensiv gelbes Komplexsalz. Durch die Komplexbildung wird das Brom zum Abionisieren gebracht. Den gleichen Vorgang sehen wir wieder bei unserem Stilbendibromid. Schließlich kann Triphenylbrommethan auch dadurch zur Ionisation gebracht werden, daß man mit Brom ein Polybromidion erzeugt. Damit aber ist nun die Reaktion des Diäthoxydinaphtostilbendibromides mit überschüssigem Brom oder mit Jod aufgeklärt. Es bilden sich komplexe Polyhalogenidanionen. Mit Jod entsteht das Anion BrJ_2^- , mit überschüssigem Brom das Anion Br_3^- und Br_6^- je nach der zugesetzten Brommenge.

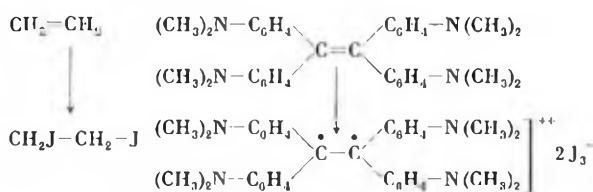


Einfaches Äthylen addiert Jod nichtionoid zum farblosen Dijodäthan. Das Tetrakisdimethylaminophenyläthylen addiert dagegen, wie wir sahen, Jod ionoid, und zwar bildet sich nicht ein Dicarbeniumdijodid, sondern

⁷ R. WIZINGER, J. prakt. Chem. 157, 146 (1941).

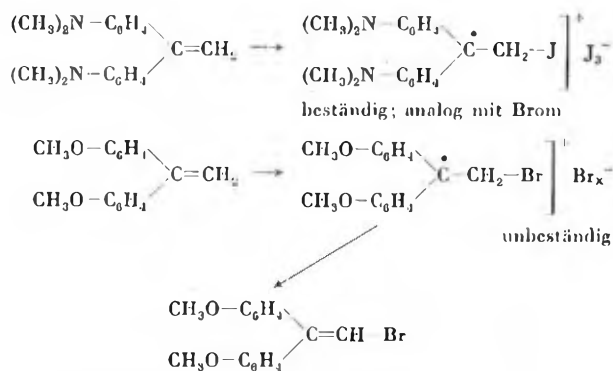
⁸ O. LÜCKER, Diss. Bonn 1929. G. LÄUFER, Diss. Bonn 1938.

ein Hexajodid mit dem Anion J_3^- , ähnlich wie bei KJ_3 . Auch mit Brom wurde ein Hexabromid gefaßt.



Nun verstehen wir, wie es kommt, daß das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen vier Atome Jod und analog auch vier Atome Brom addiert. Die CH_2 -Gruppe nimmt wie im einfachen Äthylen selbst ein Jod nichtionoid auf, während das α -C-Atom mit den auxochromhaltigen Phenylkernen Jod ionoid, und zwar unter Bildung des J_3^- -Ions, addiert. Daß in den Additionsprodukten des Tetramethyldiaminodiphenyläthylens tatsächlich die Anionen Br_3^- bzw. J_3^- vorhanden sind, hat sich durch doppelten Umsatz mit Silberperchlorat nachweisen lassen. An die Stelle des Polyhalogenidanions tritt dann das Anion ClO_4^- , während das nichtionoid gebundene Halogen nicht ausgetauscht wird⁰.

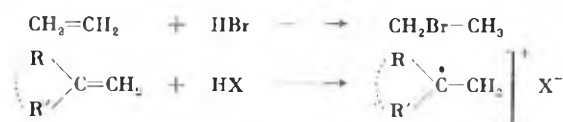
Auch die schöne, rasch verschwindende Farbreaktion des Dianisyläthylens mit Brom, von der die ganze Untersuchung ausging, ist nun verständlich geworden. Es bildet sich ein Dianisylbrommethylenearbeniumpolybromid, und dieses wandelt sich dann, wie wir hörten, selbsttätig in ein Substitutionsprodukt des Dianisyl- β -bromäthylens um.



Warum aber sind die Additionsprodukte des Äthylens mit Dimethylaminogruppen relativ beständig, warum ist dagegen die Farbreaktion des Dianisyläthylens mit Brom so kurzlebig, und, vor allem, warum entsteht beim Dianisyläthylen ein Substitutionsprodukt?

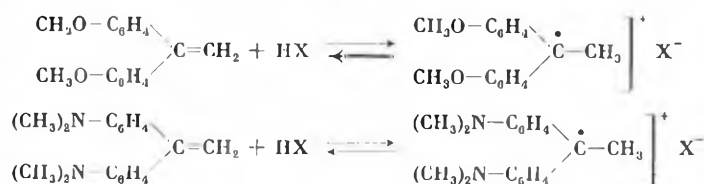
Es dauerte einige Zeit, bis ich die Lösung fand; dann aber erwies sie sich als überraschend einfach: Äthylen addiert Bromwasserstoff bekanntlich unter Bildung von Äthylbromid. Die eine CH_2 -Gruppe lagert das Wasserstoffion an, die andere das negative Bromion, und zwar in direkter nichtionoider Bindung. Analog vollzieht sich

die Addition anderer Säuren, z. B. von Schwefelsäure; stets entstehen nichtionisierte Ester. Befinden sich jedoch an dem einen Kohlenstoffatom eines Äthylens ein oder auch zwei basizitätsverstärkende Reste R und R', so verläuft die Addition unter Bildung einer salzartigen Verbindung. Die CH_2 -Gruppe addiert das Proton der Säure koordinativ. Das die Reste R und R' tragende Kohlenstoffatom vermag das Säureanion nicht mehr koordinativ zu addieren. Es bleibt als Anion erhalten. Das Proton zieht hierbei die Doppelbindungselektronen an sich. So entsteht ein Methylenearbeniumsalz, in dem der Elektronenmangel am Carbenium-C-Atom mehr oder weniger durch den Einfluß der basizitätsverstärkenden Gruppen behoben ist.

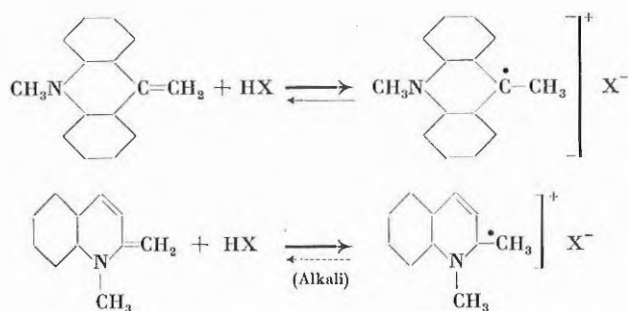


Basizitätsverstärkende Reste sind die bekannten Auxochrome, also CH_3O- , $HO-$, H_2N- , $(CH_3)_2N-$ u. a. m. Dies sind Gruppen mit unbesetzten Elektronenpaaren. Ferner vermögen basizitätsverstärkend auch zu wirken die Arylreste und sonstige konjugierte Doppelbindungen. Diese sind bekanntlich amphoter, d. h. sie vermögen je nach dem Reaktionspartner basizitätsverstärkend, d. h. elektronenliefernd, oder aziditätsverstärkend, d. h. elektronensaugend, zu wirken. Sie sind Gruppen mit leicht verschiebbaren Elektronen.

Bei einem Methylenearbeniumsalz haben wir es stets mit einem Gleichgewicht zwischen Äthylen und Säure einerseits und dem Methylenearbeniumsalz andererseits zu tun. Haben R und R' nur schwach basizitätsverstärkenden Charakter, so liegt das Gleichgewicht mehr auf der Seite des freien Äthylens. Solche Äthylene vermögen nur mit starken konzentrierten Säuren Methylenearbeniumsalze zu bilden. So gibt das Dianisyläthylen wohl mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Überchlorsäure orangefarbene Salze, aber diese werden durch Wasser sofort aufgespalten. Die Methylgruppe gibt hier schon an das Wassermolekül das Proton ab. Mit Essigsäure gibt das Dianisyläthylen noch kein Farbsalz, d. h. das Acetation hat eine größere Protonenaffinität als die CH_2 -Gruppe des Dianisyläthylens. Schon deutlich stärker zugunsten des Methylenearbeniumsalzes ist das Gleichgewicht verschoben beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen. Dieses löst sich schon in Eisessig unter Bildung eines tiefblauen Methylenearbeniumsalzes, d. h. die CH_2 -Gruppe dieses Äthylens vermag bereits dem Essigsäuremolekül das Proton zu entreißen.

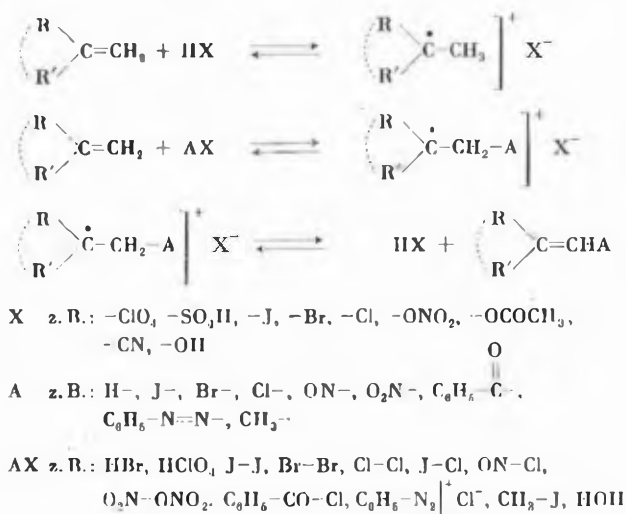


⁰ P. PFEIFFER und R. WIZINGER, Liebigs Ann. Chem. 461, 132 (1929).



Beim 10-Methyl-9-methylen-dihydroacridin ist die Basizität der CH_2 -Gruppe schon so stark, daß das entsprechende Methylcarbeniumsalz, das 9,10-Dimethylacridiniumsalz, sich ohne Zersetzung in Wasser löst. Freies Äthylen ist nur in ganz geringen Spuren im Gleichgewicht vorhanden. Gehen wir schließlich zum vierten Beispiel, dem 1-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin, über, so haben wir darin ein Äthylen von so ausgeprägter Basizität vor uns, daß seine Säureadditionsprodukte in Wasser völlig stabil sind. Man muß schon Alkali zugeben, um das Äthylen wieder in Freiheit zu setzen. Die hier angewandte Formulierung des Salzes symbolisiert die Carbeniumextremform eines Chinaldiniumsalzes. Geläufiger ist die Imonium-Schreibweise, welche hervorhebt, daß die unbesetzten Elektronen der zyklischen Aminogruppe mit dem Carbenium-C anteilig geworden sind.

Diese relativ einfache Feststellung, daß Methylcarbeniumsalze bis zu einem bestimmten Gleichgewicht in freies Äthylen und Säure zerfallen, bzw. umgekehrt, daß Äthylene mit basizitätsverstärkenden Resten bis zu einem gewissen Gleichgewicht Säure unter Bildung von Methylcarbeniumsalzen addieren, läßt eine weitreichende Verallgemeinerung zu, die in folgendem Schema kurz zusammengefaßt ist:

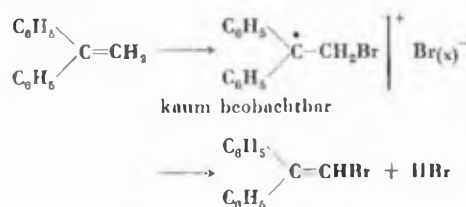


Analog, wie Äthylen und HX mit dem entsprechenden Methylcarbeniumsalz im Gleichgewicht stehen, kann sich auch AX bis zu einem bestimmten Gleichgewicht an

unsere Äthylene addieren unter Bildung eines substituierten Methylcarbeniumsalzes. Hierbei kann X , grundsätzlich wenigstens, jeder elektronegative Rest sein, der als Säureanion auftreten kann. A kann jeder elektropositive Rest sein, der sich an einen Äthylenkohlenstoff anlagern kann. AX ist also eine Kombination dieser beiden Arten von Gruppen, also z. B. eine Säure, Halogenmolekül, Chlorjod, Nitrosylchlorid, Salpetersäureanhydrid, Tetranitromethan, Diazoniumsalz, schließlich sogar Halogenalkyl und Wasser. Bei der Addition wird der elektropositive Rest A koordinativ direkt an die CH_2 -Gruppe gebunden, während der elektronegative Rest X als Anion auftritt. Wie nun ein Methylcarbeniumsalz dem angedeuteten Gleichgewicht entsprechend in Säure HX und freies Äthylen zerfallen kann, so zerfallen auch die substituierten Methylcarbeniumsalze mit der Gruppe CH_2-A in Säure und Äthylen, aber nun nicht mehr in das ursprüngliche Äthylen, sondern in ein substituiertes Äthylen. Stark basische Äthylene bilden stabile substituierte Methylcarbeniumsalze. Hier bleibt die Reaktion beim salzartigen Zwischenprodukt stehen. Schwächer basische Äthylene dagegen bilden instabile substituierte Methylcarbeniumsalze; sie zerfallen von selbst in Säure und Substitutionsprodukt; d. h. diese Äthylene bilden genau wie das Benzol und seine Derivate keine stabilen Additionsprodukte, sondern Substitutionsprodukte. Damit erscheint der Mechanismus der normalen Substitutionsreaktionen im wesentlichen aufgeklärt. Derartige Äthylene haben aromatischen Charakter.

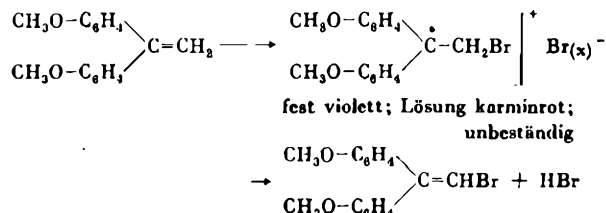
Es hat sich ergeben, daß tatsächlich die Halogenisierung, die Nitrierung, die Sulfurierung, die Azokupplung und noch weitere Substitutionsreaktionen, die unter Abspaltung von Säure, d. h. unter Abstoßung eines Wasserstoffions, verlaufen, tatsächlich diesem Mechanismus entsprechen. Aus Zeitmangel beschränke ich mich auf eine kurze Skizzierung des Mechanismus der Halogenisierung und auf einige weitere knappe Hinweise.

Beim sehr schwach basischen Diphenyläthylen ist das bei der Einwirkung von Brom sich bildende Bromomethylcarbeniumbromid bzw. -polybromid kaum beobachtbar. Es zerfällt augenblicklich in Bromwasserstoff und Diphenylbromäthylen.

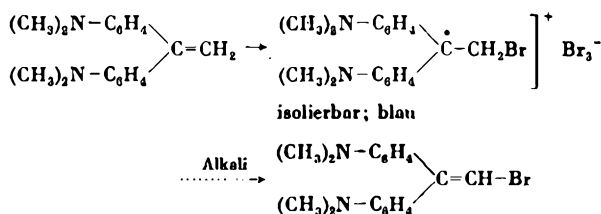


Beim Dianisyläthylen ist das Gleichgewicht schon etwas mehr zugunsten des salzartigen Zwischenproduktes verschoben. Hier ist dieses im festen Zustand schon kurze Zeit beständig. Es verrät sich durch seine intensive rotviolette Farbe. Nach kurzer Zeit tritt Entfärbung ein.

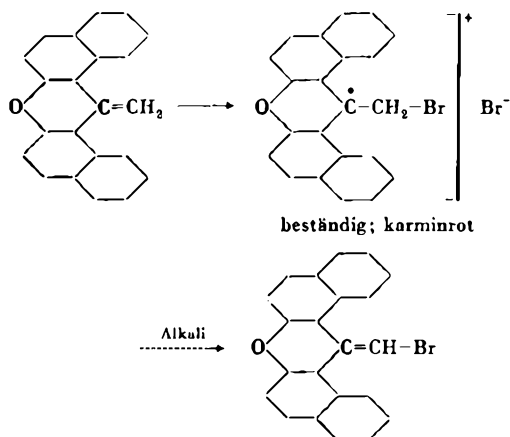
hung ein, weil Zerfall in Bromwasserstoff und Dianisylbromäthylen stattfindet. Damit hat die reizvolle Farb-reaktion GATTERMANN'S, von der unsere Untersuchungen ausgingen, ihre Aufklärung gefunden. Man kann übrigens das farbige Zwischenprodukt in Lösung stabilisieren, wenn man durch Erhöhung der Bromwasserstoffkonzentration das Gleichgewicht zugunsten des Brom-methylcarbeniumsalzes verschiebt.



Beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen ist das substituierte Methylcarbeniumsalz schließlich schon so beständig, daß es zur Analyse gebracht werden kann. Es ist dies die eingangs erwähnte Tetrabromverbindung. Um zum Bromsubstitutionsprodukt zu gelangen, muß man hier schon Alkali zur Bromwasserstoffabspaltung anwenden.

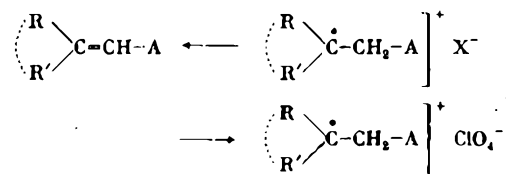


Das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen hat also den eigentlichen aromatischen Charakter bereits überschritten. Die Reaktion bleibt hier beim salzartigen Additionsprodukt stehen. Zur Ergänzung sei ein weiteres Beispiel angeführt, bei dem das salzartige Additionsprodukt sehr beständig ist: das Methylendinaftoxanthen¹⁰:

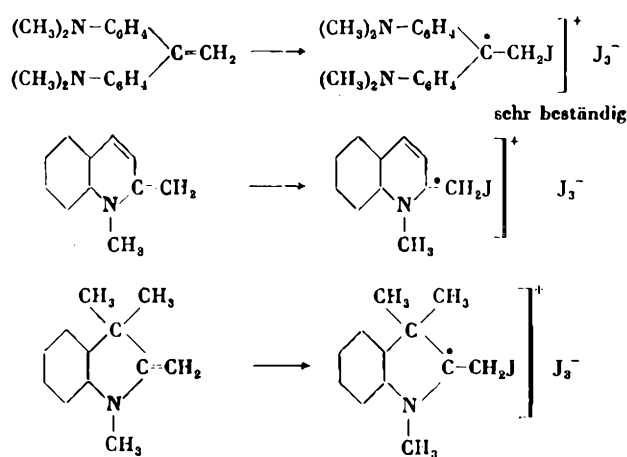


Der Gang der Untersuchung ist bei allen diesen Modellversuchen im Prinzip der gleiche. Man wählt ein hin-

reichend basisches Äthylen und stellt das salzartige Additionsprodukt dar. Dann wird mit Alkali Säure abgespalten. Die Analyse zeigt, ob der Substituent A wirklich anwesend ist. Eventuell kann man noch einen oxydativen Abbau zum Keton durchführen, zum Nachweis der Stellung des Substituenten am β -C-Atom. Durch doppelten Umsatz mit einem geeigneten Perchlorat läßt sich zeigen, daß im Zwischenprodukt die Gruppe X als Anion vorhanden war.



Während schon das sehr schwach basische Diphenyläthylen mit Brom reagiert, findet mit Jod keine Umsetzung statt. Auch das Dianisyläthylen reagiert nicht mit Jod. Dies ist erst bei stärker basischen Äthylenen der Fall, wie beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen, beim 1-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin und beim 1,3,3,2-Methylenindolin. Diese liefern recht beständige Jodotrijodide¹¹.



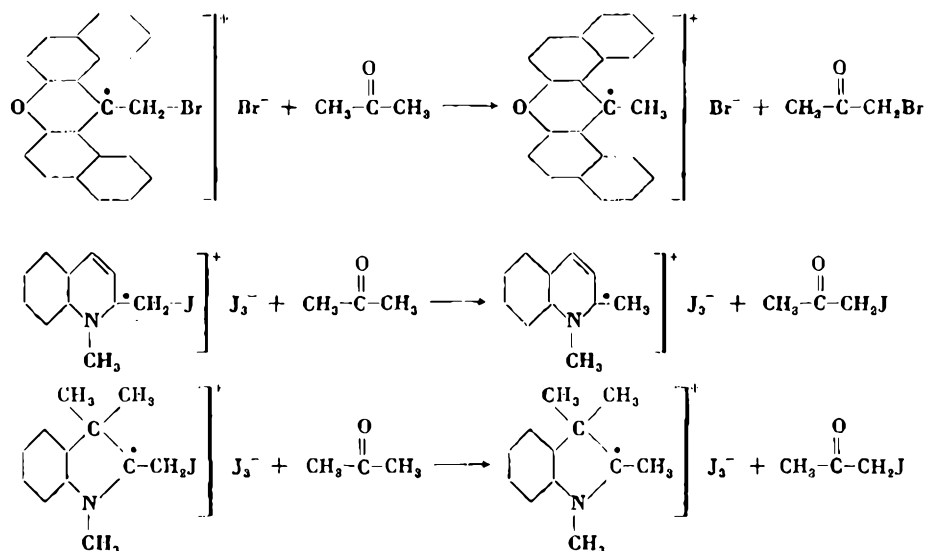
Auch der Umsatz mit Chlorjod¹¹, Bromcyan und Jodcyan¹² wurde untersucht. Chlorjod jodiert in β -Stellung, Bromcyan und Jodcyan wirken halogenisierend. Die Untersuchung förderte einige interessante Einzelheiten hinsichtlich der Bildung komplexer Anionen mit Chlorjod und hinsichtlich der Rolle des Cyanions zutage, doch kann an dieser Stelle all dies nicht näher erörtert werden.

Eine recht interessante Beobachtung machten wir an dem recht stabilen Bromo-bromid aus Methylendinaftoxanthen¹⁰ und den Jodo-jodiden aus 1-Methyl-2-methylen-dihydrochinolin und 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin beim Erwärmen mit Aceton¹¹. Hierbei bildet sich nämlich das unsubstituierte Methylcarbeniumsalz und Brom- bzw. Jodaceton.

¹⁰ R. WIZINGER und Y. AL ATTAR, *Helv. Chim. Acta* 30, 189 (1947).

¹¹ R. GROSS, Diss. Basel 1949.

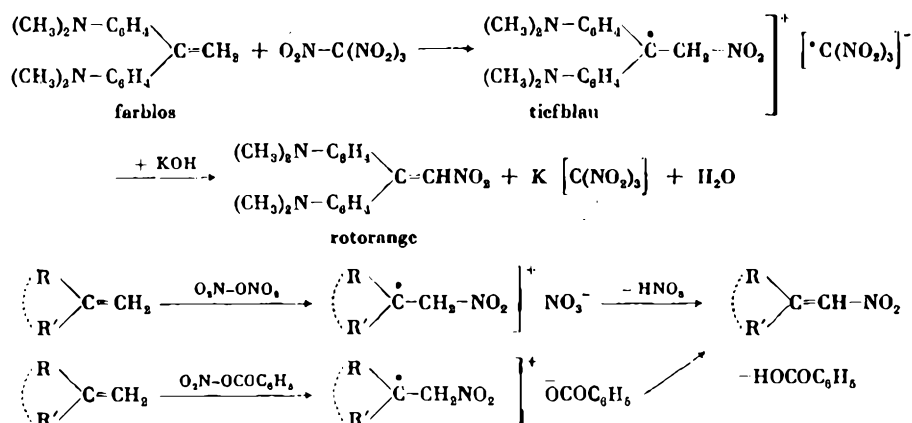
¹² K. DICKHAUS, Diss. Bonn 1939.



Das positive Halogen wird gegen ein Proton des Acetons ausgetauscht.

Die Nitrierung verläuft ganz analog wie die Halogenierung. Als Modellsubstanz wählen wir das Tetranitromethan, weil dieses sich bequem dosieren läßt. Der Rest NO_2^+ addiert sich an das β -C-Atom des basischen

Äthylens, und es entsteht das Trinitrocarbeniatanion. Aus dem salzartigen Zwischenprodukt wird dann direkt bzw. mit Hilfe von Alkali Trinitromethan abgespalten¹³. Ganz entsprechend reagieren Salpetersäureanhydrid und Benzoylnitrat¹⁴:

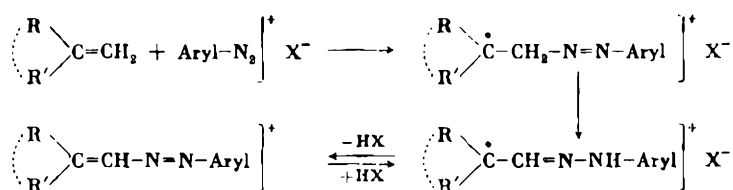


Es hat sich sehr leicht zeigen lassen, daß auch die Azokuppelung nach dem gleichen Schema vor sich geht. Die Diaryläthylene kuppeln, und zwar zum Teil außerordentlich leicht. Die salzartigen Zwischenprodukte haben sich in größerer Zahl isolieren lassen. Die Äthylazokörper sind fartheoretisch in verschiedener Hinsicht interessant. Mit Säure bilden sich die Farbsalze zurück. Es kann als sicher gelten, daß hierbei das Wasserstoffion an den der Arylgruppe benachbarten Stickstoff tritt. Es ist daher der Einwand nicht von der Hand zu weisen, daß die isolierten salzartigen Additionsprodukte gar nicht die ursprünglichen Azomethylcarben-

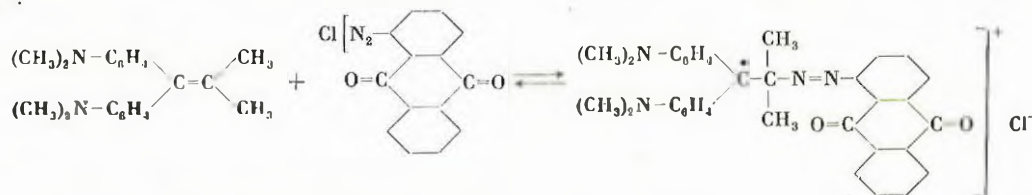
niumsalze sind, sondern die damit tautomeren Arylaminoazomethincarbeniumsalze.

¹³ J. BULICH, Diss. Bonn 1933. W. JOSTEN, Diss. Bonn 1938.

¹⁴ R. WIZINGER und J. FONTAINE, unveröffentlicht.

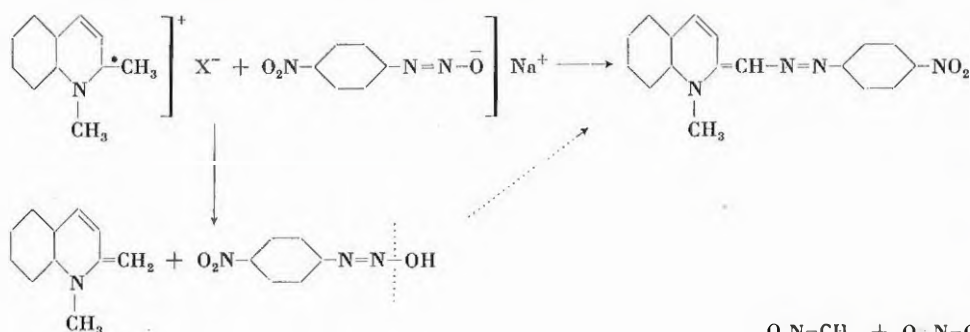


Um nun einwandfrei zu zeigen, daß primär tatsächlich ein Azomethylcarbeniumsalz entsteht, ließen wir auf α,α -Tetramethyldiaminodiphenyl- β,β -dimethyläthylen die äquivalente Menge α -Anthrachinondiazoniumchlorid einwirken. Sofort bildete sich das tiefblaue Azomethylcarbeniumsalz. Hier ist Tautomerisierung ausgeschlossen¹⁵.



Die schwach basischen Äthylene kuppeln in saurer und in neutraler Lösung. Bei stärker basischen Äthylenen erschwert Säure die Kupplung. Bei sehr beständigen Methylcarbeniumsalzen, d. h. bei solchen, denen die stark basischen Äthylene zugrunde liegen, gelingt die Kupplung in saurer und neutraler Lösung nicht mehr oder nur andeutungsweise. Nur diejenigen Methylcarbeniumsalze lassen sich zur Kupplung verwenden, die in Lösung wenigstens teilweise in freies Äthylen und Säure zerfallen. Bei den Methylcarbeniumsalzen aus stark basischen Äthylenen muß erst durch Alkalizusatz das Äthylen in Freiheit gesetzt werden. Nun sind aber diese freien Äthylene meist sehr empfindliche Substanzen, und man ist außerdem gezwungen, die Diazoniumlösung zu neutralisieren.

Wir haben nun ein einfaches Verfahren gefunden, auch von den beständigen Methylcarbeniumsalzen aus direkt zu den Äthylenazokörpern zu kommen: Man gibt die heißen, wäßrigen Lösungen eines Methylcarbeniumsalzes und eines Antidiazotats zusammen. Die aus dem Methylcarbeniumsalz sich abspaltende Säure erzeugt aus dem Antidiazotat ein Diazoniumion, welches mit dem entstandenen freien Äthylen sofort kuppelt.



Je stabiler das Methylcarbeniumsalz ist, um so langsamer verläuft die Reaktion, um schließlich bei den ganz besonders beständigen Methylcarbeniumsalzen auszubleiben. Immerhin haben wir eine größere Anzahl sonst schwer zugänglicher Äthylenazokörper auf diese Weise fassen können¹⁶.

¹⁵ B. CYRIAX, Diss. Bonn 1936. R. WIZINGER und B. CYRIAX, Helv. Chim. Acta 28, 1018 (1945). DRP 682344.

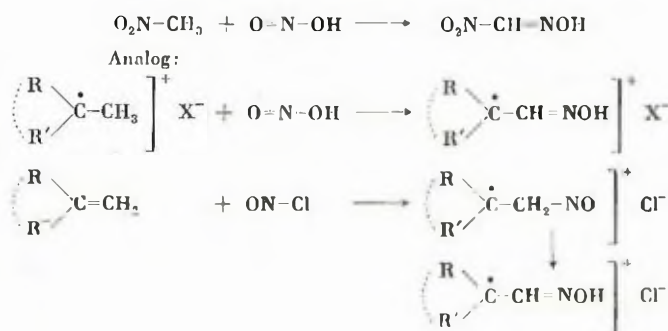
¹⁶ K. ATAKAN, Diss. Rusel 1952.

Das schon mehrfach erwähnte Gleichgewicht von Methylcarbeniumsalz mit basischem Äthylen + Säure läßt sich auf zwei Arten, die übrigens sinngemäß identisch sind, interpretieren. Man kann sagen, die CH_2 -Gruppe des basischen Äthylens ist ein Protonenakzeptor, ähnlich wie die NH_2 -Gruppe eines Amins. Also müs-

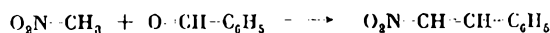
sen unsere Äthylene im Prinzip die gleichen Reaktionen zeigen wie primäre Amine der gleichen Basizität. Andererseits kann man sagen, die CH_2 -Gruppe des Methylcarbeniumsalzes hat deshalb die Neigung, ein Proton abzugeben, weil sie unter dem Einfluß einer azidifizierenden Gruppe, nämlich des mehr oder weniger dem Carbeniumzustand angenäherten α -C-Atoms steht. Die CH_2 -Gruppe des Methylcarbeniumsalzes ist also zu vergleichen der CH_3 -Gruppe des Nitromethans oder des Acetons und ähnlicher Verbindungen mit «reaktiver» Methyl- oder Methylengruppe. Also müssen die Methylcarbeniumsalze die für solche Verbindungen charakteristischen Reaktionen zeigen.

Wohl die bekanntesten, typischen Reaktionen für Verbindung mit reaktiver Methylgruppe ist die Kondensation mit salpetriger Säure und mit aromatischen Aldehyden. So gibt Nitromethan bekanntlich mit Benzaldehyd ω -Nitrostyrol und mit salpetriger Säure einen Isonitrosokörper. Demnach wäre zu erwarten, daß die Methylcarbeniumsalze mit salpetriger Säure ebenfalls Isonitrosokörper liefern und daß mit aromatischen Aldehyden Styrylcarbeniumsalze entstehen. Der Versuch

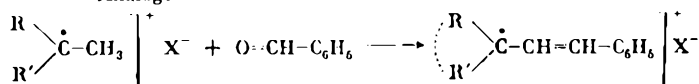
brachte die Bestätigung dieser Voraussage in vollstem Umfang. Die Methylcarbeniumsalze aus stärker basischen Diaryläthylenen liefern tatsächlich Isonitrosoverbindungen. Diese sind auch aus den freien Äthylenen mit Nitrosylchlorid erhältlich:



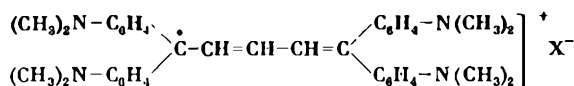
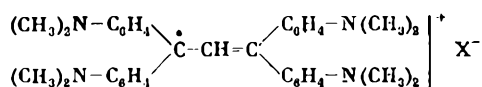
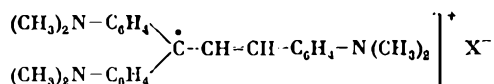
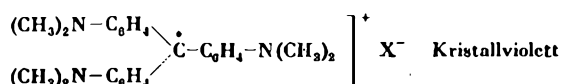
Auch die Kondensation der Diaryläthylene in saurer Lösung ist in sehr vielen Fällen gut gelungen¹⁷:



Analog:



Kondensiert man etwa das Tetramethyldiaminodiphenyläthylene mit Dimethylaminobenzaldehyd, so erhält man das Vinylhomologe des Kristallvioletts. Unter energischeren Bedingungen, z. B. in POCl_3 , konnten auch Kondensationen mit Ketonen, ferner mit Cumarin, Flavon und anderen Carbonylverbindungen erreicht werden¹⁸. Mit Zimtaldehyden konnten Divinylhomologe der Triphenylmethanfarbstoffesynthetisiert werden. Die Diaryläthylene erweisen sich auch in saurer Lösung der Trimethylsynthese mit Hilfe von Orthoameisensäureester zugänglich. So wurden mehrere Vertreter der bisher unbekannten Tetraaryltrimethine aufgebaut. Diese können auch erhalten werden aus Diaryläthylenen und Diarylacroleinen in saurer Lösung. Die Diarylacroleine ihrerseits lassen sich darstellen durch Übertragen der schönen Aldehydsynthese von VILSMEIER¹⁹ (Einwirkung von Formylmethylanilin und Phosphoroxychlorid) auf die Diaryläthylene. Aus der großen Zahl der dargestellten Farbsalze seien hier nur drei charakteristische Beispiele angeführt:



Daß bei diesen Methinen die Absorption vielfach bis ins Ultrarot reicht, ist nicht überraschend.

Daß Diaryläthylene bei Gegenwart von Säure mit salpetriger Säure, mit Aldehyden usw. kondensieren, erscheint auf den ersten Blick überraschend. In Wirklichkeit aber werden Kondensationen von Methylcarbeniumsalzen mit Aldehyden, Orthoameiseneester, Propargylaldehydacetal u. a. m. schon lange durchgeführt. Es sind dies die bekannten Methinsynthesen aus sogenannten «Cyclammoniumsalzen» mit α -ständiger Methylgruppe,

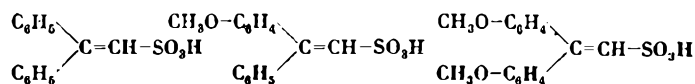
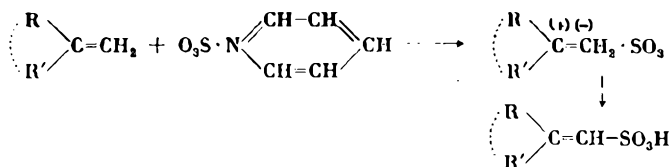
¹⁷ R. WIZINGER und G. RENCKHOFF, *Helv. Chim. Acta* 24, 369 E (1941).

¹⁸ R. WIZINGER, *DRP* 639910.

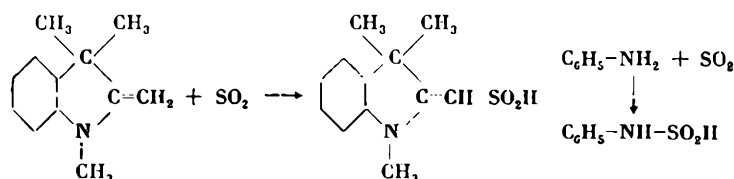
¹⁹ H. LORENZ und R. WIZINGER, *Helv. Chim. Acta* 28, 600 (1945).

wozu z. B. die «quaternären» Salze aus Chinaldin, Benzoxazol, Benzthiazol, Jodalkylate u. a. m. gehören. Wir haben gesehen, daß für diese Verbindungen auch eine Methylcarbeniumsalzextremform möglich ist, und die Möglichkeit, als Methylcarbeniumsalz zu reagieren, ist es, welche die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe bedingt. Die bis heute allgemein übliche Formulierung als zyklische Ammoniumsalze, genauer gesagt Imoniumsalze, hat aber den Blick auf Stickstoffheterozyklen verengt. Auf diese Tatsache sei hingewiesen, um die Notwendigkeit der Mitherrücksichtigung des Carbeniumzustandes zu betonen.

Ausgehend von dem Gedanken, daß die CH_2 -Gruppe unserer basischen Äthylene sich analog verhalten müsse wie die NH_2 -Gruppe eines Amins, kamen wir zu einigen weiteren neuen Umsetzungen. Bekanntlich bildet Pyridin mit SO_3 ein wohlkristallisiertes Additionsprodukt. Also, folgerten wir, werden auch wenigstens die stärker basischen Äthylene SO_3 addieren können, und diese Additionsprodukte werden sich zu Äthylensulfosäuren tautomerisieren können. Tatsächlich lassen sich die Diaryläthylene glatt in Pyridinlösung mit Pyridin SO_3 sulfurieren²⁰.



Anilin gibt mit Schwefeldioxyd Phenylaminosulfinsäure. Analog liefert das stark basische 1,3-Trimethyl-2-methylenindolin mit SO_2 eine C-Sulfinsäure.



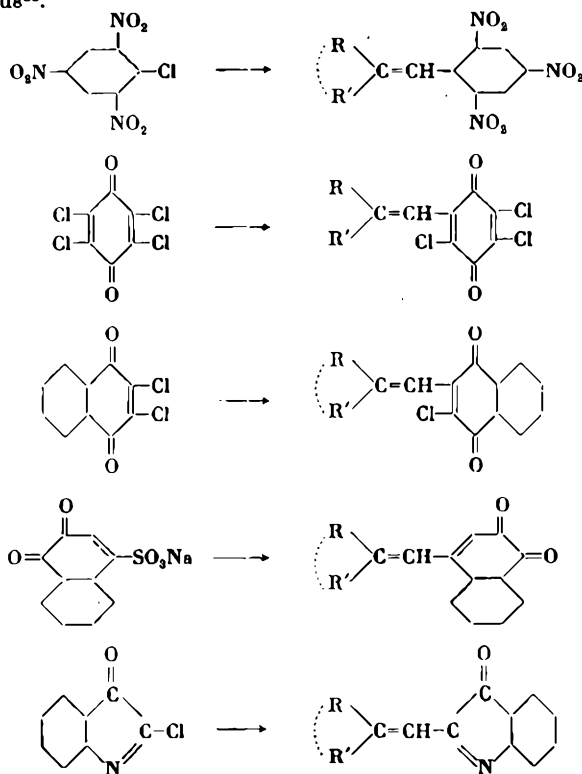
Amine geben mit Komplexbildnern und Metallsalzen je nach ihrer Basizität Aminkomplexe. Dies ist auch bei den basischen Äthylenen der Fall. Mit Merkuriacetat lassen sich einzelne, ähnlich wie Benzol übrigens, merkurieren²¹.

Dinitro- und Trinitrochlorbenzol liefern bekanntlich mit Ammoniak und primären aromatischen Aminen Nitraniline bzw. nitrierte Diphenylamine. Ebenso läßt sich in Chlorchinonen, in β -Naphthochinonsulfosäure und in Isatinchlorid Cl bzw. SO_3Na gegen die Aminogruppe austauschen. Ganz genau analog reagieren nun die stär-

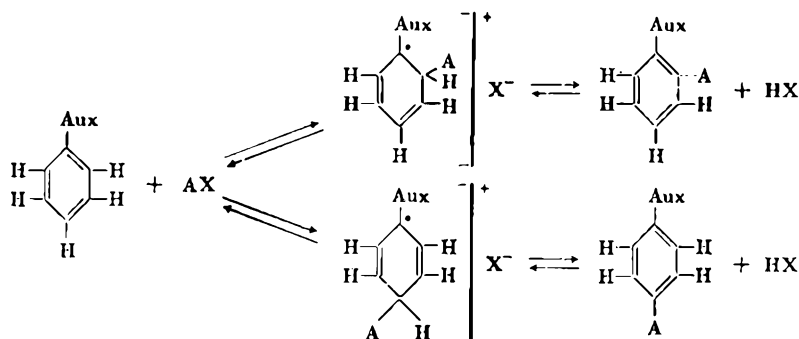
²⁰ H. GÜNTHER, *Diss.* Bonn 1937.

²¹ H. DEBRÜS, *Diss.* Bonn 1938.

ker basischen Äthylene. Die erhaltenen Produkte zeichnen sich zum Teil durch außerordentlich intensive Farbe aus²².



Von Anfang an hatten wir angenommen, daß die Nitrierung, Sulfurierung, Halogenisierung, Azokupplung u. a. Substitutionsreaktionen am Benzolkern, kurz, alle die Substitutionsreaktionen, die man heute als kationotrop bezeichnet, nach dem gleichen Schema verlaufen wie bei unseren Diaryläthylenen. Der Rest A addiert sich in o- oder p-Stellung zum basizitätsverstärkenden Auxochrom nichtionoid an das C-Atom, während das Anion X^- sich bildet. Es entstehen zyklische Methylen-carbeniumsalze, die im Gleichgewicht stehen mit Säure und dem Substitutionsprodukt.

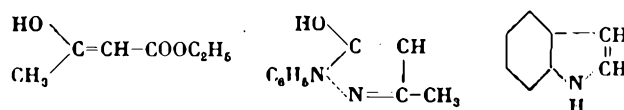


Schon vor uns hatte MEERWEIN die Vermutung ausgesprochen, daß der Benzolsuhstitution die Bildung eines salzartigen Additionsproduktes vorangehen dürfte²³.

²² R. WIZINGER und M. COENEN, J. prakt. Chem. 153, 127 (1939). P. LEISER, Diss. Zürich 1943.

²³ H. MEERWEIN, Z. angew. Chem. 30, 816 (1925).

Diese wertvolle Anregung hatte jedoch nicht die verdiente Beachtung gefunden. Damit sich ein salzartiges Additionsprodukt bilden kann, muß das eine C-Atom eines Äthylens mit einer elektronenliefernden Gruppe verbunden sein. Im Benzol selbst wirken als schwache Elektronenlieferanten die beiden anderen Vinylengruppen. In den Benzolderivaten mit Substituenten erster Ordnung wirken diese basizitätsverstärkend. Substitutionsprodukte liefern über salzartige Vorstufen hinweg alle Äthylene, mögen sie zyklische Struktur haben, wie das Benzol und seine Derivate, oder heterozyklische mit Auxochrom als Ringglied, wie das Indol oder das Phenylmethylpyrazolon, oder mögen sie nichtzyklische Struktur haben, wie die Enolform des Acetessigesters oder unsere Diaryläthylene usw.:



Durch neuere Arbeiten, vor allem angelsächsischer Autoren, ist durch reaktionskinetische Messungen nachgewiesen worden, daß die kationotrope Benzolsuhstitution tatsächlich dem von uns entworfenen Schema entspricht.

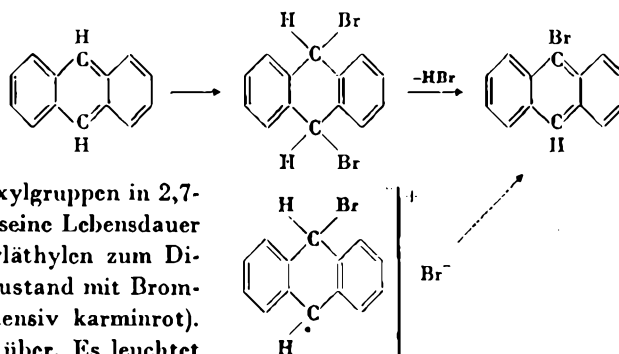
Es ist aber verschiedentlich die Frage aufgeworfen worden, ob man beim Benzol wirklich von salzartigen Additionsprodukten als Vorstufe sprechen dürfe, oder ob diese Substanzen nicht derartig kurzlebig seien, daß man nicht mehr von einer Verbindung sprechen dürfe, sondern von einem augenblicklichen Austausch des elektropositiven Restes A^+ gegen H^+ . Zugunsten dieser Vermutung scheint zu sprechen, daß man solche salzartigen Zwischenstufen bisher nicht einwandfrei hat feststellen können.

Eine einfache farbttheoretische Überlegung, auf die ich hier im einzelnen nicht eingehen will, zeigt zunächst, daß die salzartigen Additionsprodukte bei einfachen Benzolderivaten, etwa bei Metaphenyldiamin oder Dimethylanilin, gar keine intensive sichtbare Farbe besitzen dürften. In der Regel wird das Maximum im Ultraviolett oder eben an der Grenze des Sichtbaren liegen. Die Frage der Lebensdauer des salzartigen Zwischenproduktes ist sekundärer Natur. Zwischen dem isolierbaren langlebigen Produkt und demjenigen, das vielleicht nur 10^{-13} Sekunden lang auftritt, sind alle Übergänge denkbar. Von wann ab man von einem momentanen Austausch oder von einer Verbindung sprechen will,

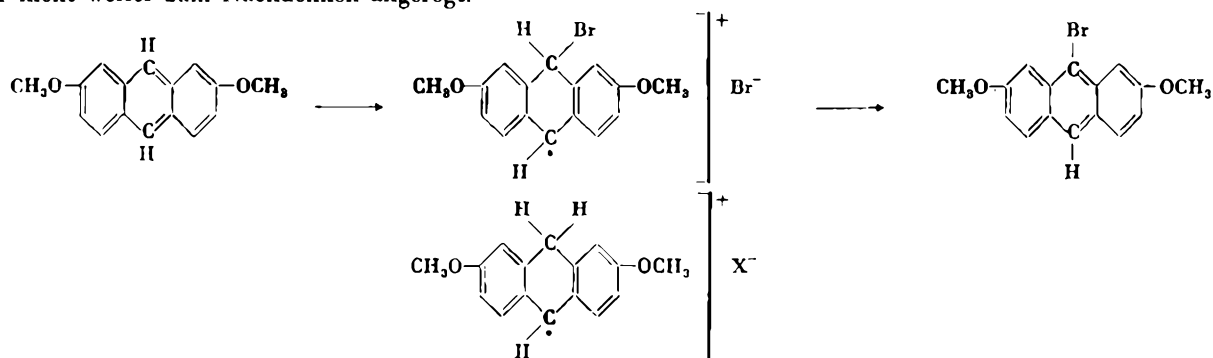
ist nur eine Frage einer willkürlichen Konvention. Immerhin empfanden wir die Tatsache, daß bei Benzolderivaten die nichtionoid-ionoiden Additionsprodukte sich nicht sichtbar vorweisen ließen, als störend. So überlegten wir, wie wir den Aufbau eines Benzolderivates abzuändern hätten, damit die Absorptionsbande des

salzartigen Zwischenproduktes ins sichtbare Spektralgebiet einrückte und das Produkt selbst wenigstens so lange existierte, daß es ohne weiteres sichtbar wäre.

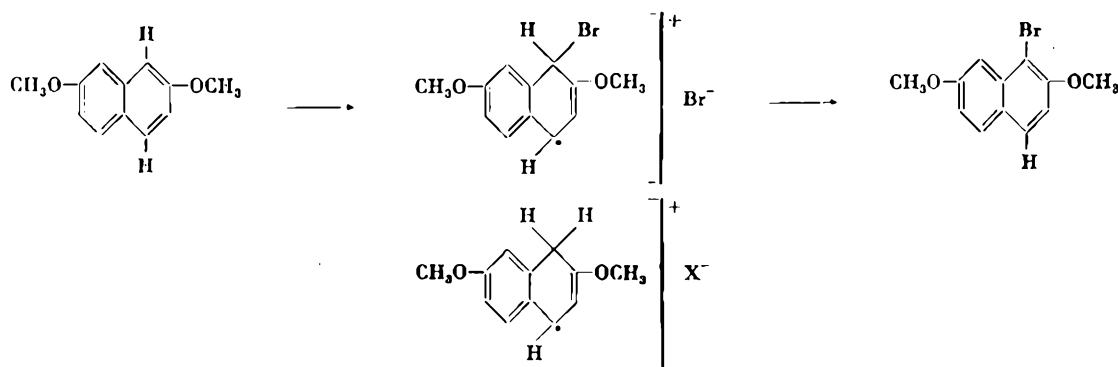
Im Anthracen ist der mittlere Benzolring so modifiziert, daß er in der Kälte in 9- und 10-Stellung Brom nichtionoid addiert. Erst bei gelindem Erwärmen bildet sich das Substitutionsprodukt meso-Bromanthracen. Da hierbei Bromion und Wasserstoffion abgespalten werden, muß man annehmen, daß beim Erwärmen das Anthracendibromid ionisiert:



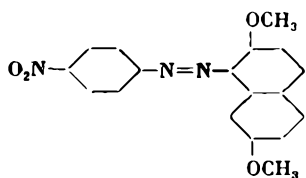
Es ist nun gelungen, durch Anbringen von zwei Methoxylgruppen in 2,7-Stellung die Farbe dieses Bromobromids zu vertiefen und seine Lebensdauer zu verlängern, ähnlich wie beim Übergang von Diphenyläthylen zum Dianisyläthylen²⁴. 2,7-Dimethoxyanthracen gibt im festen Zustand mit Bromdampf eine dunkle, violettblaue Färbung (in Lösung intensiv karminrot). Allmählich geht das Produkt in Dimethoxybromanthracen über. Es leuchtet ein, daß Benzolderivate, welche mit Brom solche Farbreaktionen geben, sich in konzentrierter Schwefelsäure tieffarbig lösen müssen, wie ja auch das Dianisyläthylen mit Schwefelsäure ein intensiv orangefarbenes Methylcarbeniumsalz gibt. Tatsächlich löst sich 2,7-Dimethoxyanthracen in konzentrierter Schwefelsäure intensiv orangegelb mit starker grüner Fluoreszenz. Dies war übrigens schon lange bekannt, hatte aber nicht weiter zum Nachdenken angeregt.



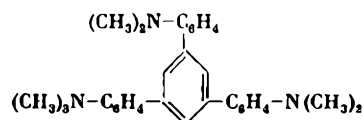
Wir versuchten nun, ob nicht das um einen Benzolkern ärmere 2,7-Dimethoxynaphtalin mit konzentrierter Säure und mit Brom Farbreaktionen gäbe. Freilich war hier eine kürzere Lebensdauer und hellere Farbe der zyklischen Carbeniumsalze zu erwarten. Auch hier fiel das Ergebnis positiv aus. Das 2,7-Dimethoxynaphtalin löst sich in konzentrierter Säure intensiv gelb; in festem Zustand wird es beim Anblasen mit Brom intensiv karminrot, und dann tritt Entfärbung unter Bildung des Substitutionsproduktes ein.



Auch mit Diazoniumsalzen reagiert das 2,7-Dimethoxynaphtalin relativ glatt. So erhält man in Eisessiglösung leicht das Kupplungsprodukt mit diazotiertem p-Nitranilin.



Man könnte immer noch einwenden, daß das Anthracen und Naphtalin doch keine eigentlichen Benzolderivate mehr seien. Daher suchten wir noch nach einem geeigneten Derivat, das zweifelsfrei der Benzolreihe angehört. Wir fanden ein solches im symmetrischen Trisdimethylaminophenylbenzol:



²⁴ N. DEMINOK, Diss. Basel 1952.

Beim Anblasen mit Bromdampf tritt eine intensive, kurze Zeit haltbare blaugrüne Färbung auf. Somit ist auch sichtbar demonstriert, daß die Benzolsubstitution über ein nichtinoid-ionoides Additionsprodukt verläuft.

Es mutet beinahe wie eine Ironie an, daß sich hinterher herausstellte, daß schon 1921 ein Forscher, W. SCHNEIDER, ein solches farbiges Zwischenprodukt der Benzolreihe in Händen hatte, ohne seine Natur zu erkennen. W. SCHNEIDER hatte eine einfache Methode zur Synthese des symmetrischen Trianisylbenzols gefunden. Im theoretischen Teil seiner kurzen Veröffentlichung teilt er mit, daß diese Verbindung intensive Halochromieerscheinungen zeige. Im kleingedruckten experimentellen Teil, der erfahrungsgemäß meist nicht gelesen wird, be-

richtet er, daß mit Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur eine flüchtige Grünfärbung sich einstelle, daß aber bei Einwirkung von Brom auf eine auf -70°C gekühlte Lösung des Trianisylbenzols in Äthylnitrat sich glänzende grüne Kristalle bilden, die beim Wärmerwerden unter Bromwasserstoffentwicklung sich entfärben²⁵.

Nach diesen Ergebnissen erscheint es aussichtsreich, in dieser Richtung weiterzusuchen. Es steht noch aus, anschauliche Modellversuche für das große Gebiet der anionotropen Substitutionsreaktionen und der radikalartig verlaufenden Substitutionen zu verwirklichen.

²⁵ W. SCHNEIDER und F. SEEDACI, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2298 (1921).

Le «Battelle Memorial Institute»

Par A. FERRERO, Genève

Le «Battelle Memorial Institute» (B. M. I.), fondation privée sans but lucratif, fut fondé en 1929, en exécution des dernières volontés de GORDON BATTELLE, ultime héritier d'une longue lignée d'industriels fixés dans l'Etat d'Ohio. Conformément aux dispositions testamentaires, cet institut se voue à la recherche scientifique et technique dans le but de servir l'industrie et l'agriculture. Il favorise de plus l'éducation scientifique et s'attache à encourager la recherche. *Ses statuts lui interdisent tout but lucratif.*

Le B. M. I. est un organisme parfaitement indépendant. Il n'a de lien organique avec aucune autre institution, qu'elle soit de caractère industriel ou économique, officiel ou même charitable. *Il n'est lié que par ses contrats de recherche.*

Grâce à ses hommes, à son équipement, à ses services généraux, à son expérience, le B. M. I. offre à l'industrie et à l'agriculture de très vastes possibilités de recherche.

Ainsi qu'il s'agisse pour l'industrie, de résoudre des problèmes qui sortent du champ normal d'activité de ses propres laboratoires; de créer des produits nouveaux ou de découvrir des utilisations pour des produits ou sous-produits existants; de trouver une solution à un problème de production; de découvrir des techniques nouvelles, meilleures ou moins dispendieuses; de rechercher les possibilités économiques d'une marchandise ou d'un procédé; dans ces cas comme dans bien d'autres, le B. M. I. est en mesure d'offrir une collaboration efficace.

Le secret des recherches est un fondement de la politique de «Battelle». Le secret des recherches et la discrétion la plus absolue sont des facteurs déterminants de la politique du B. M. I. Des dispositions spéciales sont prises pour les faire respecter.

Avant d'entreprendre des recherches sur un problème dont il est saisi, le B. M. I. en effectue un examen, sans engagement, afin de déterminer s'il est en mesure de le traiter efficacement. Il définit en particulier :

- 1° s'il y a des chances d'aboutir à une solution techniquement et économiquement avantageuse;
- 2° si le même sujet n'est pas déjà traité pour le compte d'une autre entreprise dans l'un quelconque de ses laboratoires.

Au cas où une réponse satisfaisante est obtenue à ces deux questions, une proposition de recherche est soumise à l'intéressé. Cette proposition comporte un programme spécifiant les moyens à mettre en œuvre et la durée des travaux. Elle fixe en outre un budget de recherche qui ne sera pas dépassé, sauf entente éventuelle avec l'intéressé.

Au cas où ce projet est accepté, un contrat est signé et le travail commence dans les délais prescrits. Des rapports réguliers sont remis sur l'avancement de la recherche et les travaux sont poursuivis jusqu'à achèvement ou jusqu'à épuisement du budget.

Les frais sont facturés *au prix coûtant*, augmenté d'un pourcentage déterminé représentant la part des frais généraux. Le système comptable utilisé au B. M. I. pour enregistrer les dépenses et les imputer à chaque projet en cours, permet d'établir le prix coûtant de façon aussi précise que possible.

Si le coût des travaux est inférieur au budget prévu, seule est facturée la part effectivement dépensée.

Le contrat de recherche prévoit par ailleurs que la totalité des résultats obtenus lors des travaux faits pour le compte d'un contractant lui appartiennent en propriété exclusive.

Du jour où un problème est mis à l'étude, il ne peut plus être abordé pour le compte d'un autre intéressé. Cette garantie est valable pour l'ensemble des laboratoires de «Battelle», qu'il s'agisse de l'Amérique ou de l'Europe.

Le B. M. I. dispose à Columbus (Ohio) d'un centre de recherche important; plus de 2000 employés dont les deux tiers travaillent dans la recherche proprement dite et dont la moitié environ sont des chercheurs diplômés;

plus de cinq hectares de surface bâtie ; des services spécialisés dans la documentation, les études économiques, les recherches de brevets ; une très importante bibliothèque dépouillant plus de 700 revues scientifiques ou techniques ; un équipement toujours modernisé couvrant toute la gamme des besoins. Telles sont les bases matérielles de l'activité des laboratoires américains de « Battelle ». Ces hommes et ces moyens sont répartis entre 45 départements de recherches. Citons entre autres :

Elaboration et mise en œuvre des métaux, alliages et soudures (y compris plus particulièrement les nouveaux métaux tels que : Cerium, Germanium, Molybdène, Sélénium, Titane, Vanadium, Zirconium) ; chimie organique et inorganique (toutes branches) ; combustibles ; physique (pure et appliquée et physique nucléaire) ; électrotechnique, électronique, mécanique théorique et appliquée, construction mécanique, caoutchouc, matières plastiques (naturelles et synthétiques), peintures et vernis, biologie et microbiologie (y compris les ferments), industries alimentaires, sciences liées à l'agriculture, céramique, pollution des liquides et des gaz, arts graphiques, études économiques, etc.

L'« Institut Battelle » édite une revue technique mensuelle, la « Battelle Technical Review ». Au cours des 21 premières années d'activité il a publié 1400 articles et livres scientifiques. Il faut noter à ce propos que ces publications se réfèrent, avant tout, à des travaux faits sur l'initiative de l'institut. *Ceux qui sont exécutés pour le compte de l'industrie ne sont publiés que sur sa demande ou avec son autorisation expresse.* En 1952, le B.M.I. a effectué des recherches pour une valeur globale de près de dix millions de dollars.

Battelle essaime en Europe...

Devant le succès de son entreprise aux U. S. A., l'« Institut Battelle » a décidé d'essaimer en Europe. A l'heure actuelle il crée deux nouveaux laboratoires ; l'un à Genève¹, l'autre à Francfort-sur-le-Main¹. Un bureau fonctionne à Paris¹ et un autre à Milan¹.

A Genève, l'Institut a acquis, à la périphérie de la ville, une propriété de huit hectares, dont il a aménagé la maison. Un nouveau bâtiment vient, de plus, d'y être mis en construction.

L'inauguration officielle de la *Division européenne*, à Genève, a eu lieu le 5 juin 1953, en présence des Autorités cantonales et fédérales et d'une forte délégation de sa-

vants suisses et étrangers et de la presse qui a donné, en temps et lieu, d'amples compte-rendus sur cette importante manifestation.

Le laboratoire genevois possède actuellement les installations voulues pour toute recherche dans les domaines suivants :

Biochimie (tout spécialement dans le domaine des protéines), chimie organique en général (y compris synthèses organiques), analyses et microanalyses, biologie et micro-biologie (y compris ferments), études alimentaires (y compris les nouveaux procédés de stérilisation, la conservation des aromes, l'étude des emballages modernes, etc.) l'électrochimie, la métallurgie (y compris les soudures), la physique pure et appliquée (y compris les techniques anciennes, modernes et d'avenir), la mécanique et la thermodynamique.

D'ores et déjà cependant, grâce à la collaboration des autres laboratoires du B.M.I., notamment ceux de Columbus, la division de Genève peut envisager des projets de recherche dans tous les domaines.

A Francfort-sur-le-Main, le premier bâtiment des laboratoires est terminé et a été inauguré en juin 1953. Il est prévu qu'en cette ville la recherche s'exercera plus particulièrement dans le domaine de l'industrie lourde.

En résumé : Il est bon de préciser encore que le B.M.I. se met à la disposition de toutes industries, universités ou particuliers désirant obtenir une ou des recherches, dans tous les domaines cités, *au prix coûtant*, c'est-à-dire que le B.M.I. s'interdit tout but lucratif. Il est également utile de rappeler que le secret professionnel est à la base de son activité et enfin qu'il a à sa disposition les savants et spécialistes les plus compétents, les installations les plus modernes pour réaliser des recherches appliquées immédiates ou recherches scientifiques d'avenir. Il est enfin essentiel de mentionner que l'ensemble des laboratoires du B.M.I. permet de pouvoir bénéficier, pour telle ou telle recherche ou étude, de l'ensemble des meilleurs spécialistes de toutes les branches citées et *cette collaboration* de haute valeur est évidemment à la base de tous progrès scientifiques et techniques.

La « Battelle Development Corporation »

La « Battelle Development Corporation » (B.D.C.) est une société juridiquement indépendante, mais entièrement contrôlée par le « Battelle Memorial Institute » à Columbus (Ohio, U. S. A.). Ses buts ne sont pas lucratifs et ses revenus sont réinvestis dans la recherche.

Son activité principale réside dans la négociation et l'accord à l'industrie de licences de brevets couvrant des inventions sélectionnées par elle. Ces inventions proviennent fréquemment d'inventeurs qui ont besoin :

d'une évaluation compétente des aspects technique et économique de leur invention, ainsi que de la valeur de sa protection ;
de moyens pour développer leur invention et négocier leurs brevets ;
de relations d'affaires dans le monde entier.

¹ Adresses :

« Battelle Memorial Institute »

Columbus (Ohio, U. S. A.) : 505, King Avenue.

Genève : Bureaux, 3, rue du Mont-Blanc, tél. (022) 21430.

Laboratoires, 7, route de Drize, Carouge près Genève.

Francfort-sur-le-Main : Bureaux, Rheingauallee 25, tél. 7 58 03.

Laboratoires, Wiesbadener Straße.

Paris : Bureaux, 53, avenue Georges V, tél. Elysée 75 23.

Milan : Bureaux, Corso Matteotti, 10.

« Battelle Development Corporation »

Columbus (Ohio, U. S. A.) : 505, King Avenue.

Genève : 3, rue du Mont-Blanc.

La B.D.C. offre de se livrer à cette évaluation et de déterminer l'intérêt qu'elle a à contribuer de ses propres fonds au développement et à la commercialisation de leur invention, ceci à des conditions communiquées à tous ceux qui en font la demande.

En cas d'intérêt de sa part, la B.D.C. signera avec l'inventeur un contrat qui définira les droits et devoirs des parties.

Nous pensons inutile de souligner longuement l'importance et l'immense valeur que peuvent représenter les services de la B.D.C. pour nombre d'inventeurs ou petites industries qui n'ont souvent ni les moyens financiers ni les relations internationales voulus pour pouvoir, par eux seuls, donner l'essor économique mérité par

une invention intéressante ou un perfectionnement technique de valeur.

Vu nos relations personnelles avec le B.M.I., nous sommes tout disposés à fournir, par la suite, tous renseignements ou compléments d'informations qui pourraient intéresser les lecteurs du *Chimia* concernant les deux institutions dont nous venons de parler, concernant surtout le futur développement de la division européenne et des laboratoires en Suisse. C'est avec une immense satisfaction que nous avons salué l'installation à Genève du centre européen du B.M.I. à qui nous adressons nos vœux très chaleureux de plein succès dans son activité pour le plus grand bien de la science, de l'industrie en général et de notre pays en particulier.

Analyse von Gemischen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Raman-Spektroskopie *

Von E. LÜSCHER

Applied Research Laboratories, Lausanne

Noch heute stellen die qualitative Identifikation wie die quantitative Bestimmung von Gemischen verschiedener Kohlenwasserstoffe für den Analytiker erhebliche Anforderungen. Im folgenden ist eine Methode zur Analyse solcher Gemische mittels der RAMAN-Spektroskopie besprochen.

Bei der Durchsicht der typischen RAMAN-Linien erkennt man, daß die Depolarisationsfaktoren verschiedener aromatischer Verbindungen wesentlich verschiede-

den von den Depolarisationsfaktoren aliphatischer Verbindungen (Paraffine) sind. RANK et al.¹ und kürzlich STAMM et al.² benutzen diese Tatsache zur photometrischen Schnellbestimmung von Paraffin-Naphtene-Gemischen. KEMP und ANDERMANN³ erweiterten die Methode von RANK et al.¹ zur Messung des Depolarisationsfaktors in RAMAN-Spektren.

Für die Untersuchungen wurde ein direkt-auswertendes RAMAN-Gerät (RAMAN-Quantometer) der Applied Research Laboratories verwendet⁴. Dieses Gerät ist mit

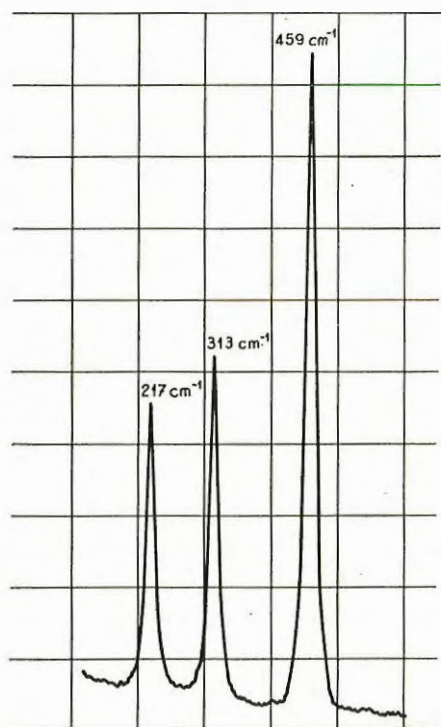


Abb. 1. Tetrachlorkohlenstoff, senkrechter Polarisor

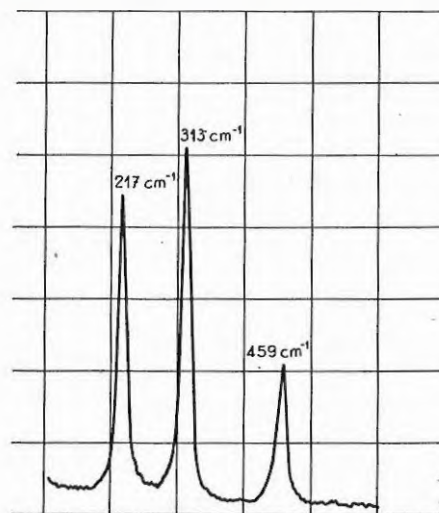


Abb. 2. Tetrachlorkohlenstoff, paralleler Polarisor

* Auszug aus einem Vortrag, gehalten anlässlich des IV. Internationalen Kolloquiums für Spektroskopie in Münster (Westfalen).

¹ D. H. RANK und R. E. KAGARISE, *J. Opt. Soc. Amer.* 40, 89 (1950).

² R. F. STAMM, C. F. SALZMANN und T. MARINER, *J. Opt. Soc. Amer.* 43, 124 (1953).

³ J. W. KEMP und G. ANDERMANN, *ARL-Com.*, June 1953.

⁴ E. LÜSCHER, *Chem. Rdsch.* 6, Nr. 11 (1953).

der gegenwärtig lichtstärksten Quecksilberlampe Typ «Toronto» ausgerüstet⁶. Der Spektrograph ist ein Dreiprismengerät mit einer Apertur von $f/3$. Zur Anregung wurde die Quecksilberlinie von 4358 Å verwendet. Das einfallende Licht wird durch Polaroidzylinder, die die Proberöhre umgeben, polarisiert.

Abb. 1 zeigt die Linien 217 cm^{-1} , 313 cm^{-1} , 459 cm^{-1} von Tetrachlorkohlenstoff bei senkrechter Polarisation und Abb. 2 bei paralleler Polarisation. Da die Meßgenauigkeit wesentlich von der zu messenden Intensität abhängt, wurden bei paralleler Polarisation Messungen zur Feststellung der Reproduzierbarkeit ausgeführt. Die Resultate sind in Tab. 1 dargestellt:

Tab. 1

Intensität	Mittlere Abweichung	Datum
0,1080	- 0,0019	27. 4. 53
0,1120	+ 0,0021	27. 4. 53
0,1118	+ 0,0019	27. 4. 53
0,1087	- 0,0012	5. 5. 53
0,1124	+ 0,0025	5. 5. 53
0,1092	- 0,0007	5. 5. 53
0,1094	- 0,0005	7. 5. 53
0,1090	- 0,0009	7. 5. 53
0,1075	- 0,0024	7. 5. 53
Durchschnitt = 0,1099 $\pm$ 0,0047		

Die Intensität wurde in Einheiten des Streukoeffizienten ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) gemessen. Die Standardabweichung beträgt 4,3 %. Da das einfallende Hg-Licht wegen der helikoidalen Konstruktion der Lichtquelle nicht genau parallel einfällt, muß eine Korrektur vorgenommen werden. Die Literaturangaben für Depolarisationsfaktoren sind außer für Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nicht gesichert, weshalb die Korrekturkurve lediglich mit diesen beiden Verbindungen bestimmt wurde. In Tab. 2 sind die Resultate für die gemessenen Depolarisationsfaktoren dargestellt.

Tab. 2

	Linie	Meßwert	Effektiver Wert (Literatur)	Literaturangabe
CCl_4	217 cm^{-1}	1,01	0,85	BENDER ⁶
	313 cm^{-1}	1,01	0,85	BENDER ⁶
	459 cm^{-1}	0,223	0,013	DOUGLAS ⁷
CHCl_3	262 cm^{-1}	1,00	0,84	BENDER ⁶
	366 cm^{-1}	0,350	0,13	DOUGLAS ⁷
	668 cm^{-1}	0,245	0,026	DOUGLAS ⁷

⁶ J. W. KEMP, J. L. JONES und R. W. DURKEE, J. Opt. Soc. Amer. 42, 811 (1952).

⁶ D. BENDER und P. A. LYONS, J. Chem. Physics 18, 438 (1950).

⁷ A. E. DOUGLAS und D. H. RANK, J. Opt. Soc. Amer. 38, 281 (1948).

Die Arbeitskurve ist in Abb. 3 aufgezeichnet. Vergleichshalber sind die Werte von Toluol eingetragen.

Die analytische Anwendung der Depolarisationsmethode wurde bei der Bestimmung von Methylcyclopentan in Gegenwart von 2,2,4-Trimethylpentan geprüft. Gearbeitet wurde im Bereich zwischen 888 cm^{-1} und 901 cm^{-1} . Abb. 4 und 6 zeigen die beiden Spektren dieses Gebiets bei unpolarisiertem Licht und die Abb. 5 und 7 die Spektren bei senkrecht polarisiertem Licht. Die Intensitäten der 891 cm^{-1} -Linie von Methylcyclopentan wurden bei 896 cm^{-1} gemessen. Die Meßresultate sind in Tab. 3 aufgeschrieben:

Tab. 3

Methylcyclopentan		
ohne Polarisator	0,1505	SKE
rechtwinklig polarisiert . . .	0,0693	SKE
2,2,4-Trimethylpentan		
ohne Polarisator	0,0807	SKE
rechtwinklig polarisiert . . .	0,0239	SKE

Die Intensitäten sind durch das lineare Gleichungssystem bestimmt:

$$I_o = K_1 C_1 + K_2 C_2,$$

$$I_r = K_1 p_1 C_1 + K_2 p_2 C_2,$$

wobei I_o : Intensität ohne Polarisator

K_i : Konstante Faktoren

p_i : Polarisationsfaktor für rechtwinklige Polarisation

C_i : Konzentrationen der Probe 1 und Probe 2

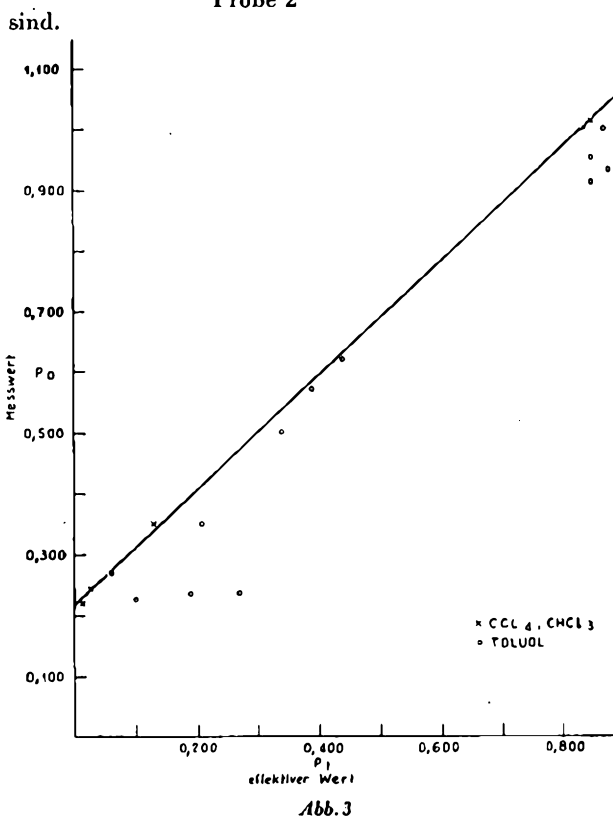


Abb. 3

Nachfolgend wurden die Intensitäten für ein Gemisch von 50,8% 2,2,4-Trimethylpentan und 49,2% Methylcyclopentan bei 896 cm^{-1} ohne und mit rechtwinkligem Polarisator gemessen. Die Spektren sind in Abb. 8 und 9 wiedergegeben. Aus den Intensitäten wurden rückwärts

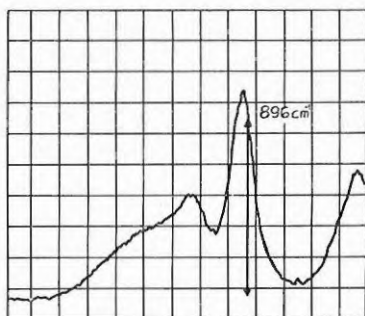


Abb. 4

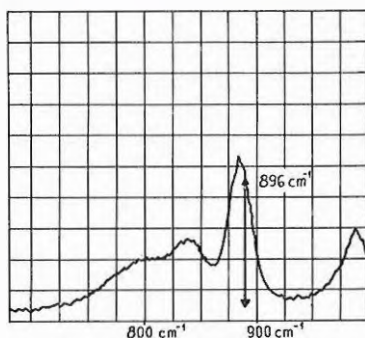


Abb. 5

Abb. 4 und 5. Methylcyclopentan

Abb. 4 ohne Polarisator, Abb. 5 mit senkrechtem Polarisator

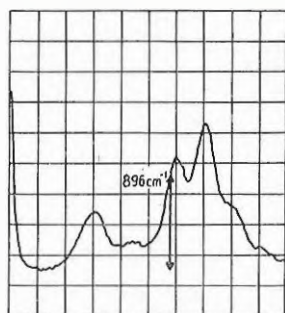


Abb. 6

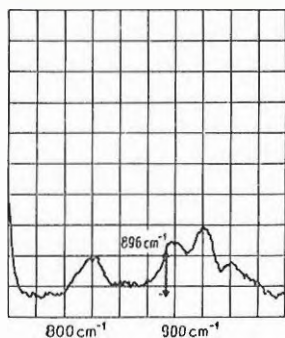


Abb. 7

Abb. 6 und 7. Trimethylpentan

Abb. 6 ohne Polarisator, Abb. 7 mit senkrechtem Polarisator

die Konzentrationen bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 4 dargestellt.

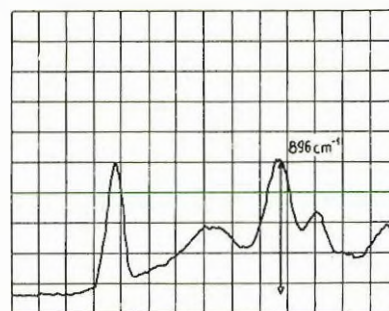


Abb. 8

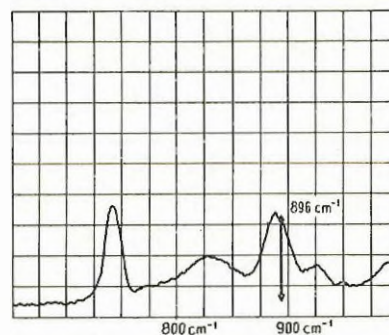


Abb. 9

Abb. 8 und 9. Gemisch 50,8 % 2,2,4-Trimethylpentan und 49,2 % Methylcyclopentan

Abb. 8 ohne Polarisator, Abb. 9 mit senkrechtem Polarisator

Tab. 4

	Konzentrationen		Fehler
	effektive	experimentelle	
2,2,4-Trimethylpentan .	50,8 %	51,7 %	+ 1,8
Methylcyclopentan. . .	49,2 %	48,3 %	- 1,8

Bei der Messung wurde ein Primärspalt von $150\text{ }\mu$ und ein Sekundärspalt von $50\text{ }\mu$ verwendet.

Die Registriergeschwindigkeit betrug 20 cm^{-1} pro Minute, und die Zeitkonstante war 12 Sekunden.

Die gleiche Methode wurde auf ein Dreistoffgemisch von 33,3% Tetrachlorkohlenstoff, 33,3% 2,2,4-Trimethylpentan und 33,3% Methylcyclopentan zur Bestimmung der Konzentration der beiden letzteren Komponenten angewendet. Aus den Messungen wurde 2,2,4-Trimethylpentan zu 29,3% und Methylcyclopentan zu 35,2% bestimmt.

Die oben beschriebene Methode zeigt, daß sie für ein Gemisch von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen mit Erfolg angewendet werden kann. Für ein Dreistoffgemisch ist der Fehler gerade noch an der Grenze der Zulässigkeit.

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. HANS PALLMANN hat am vergangenen 21. Mai sein 50. Lebensjahr vollendet. Zu diesem Anlaß entbieten wir ihm, wenn auch leider erheblich verspätet, unsere herzlichen Glückwünsche. Unser bedauerliches Versäumnis wiegt um so schwerer, als Herr Professor PALLMANN langjähriger Mitarbeiter unserer Redaktionskommission gewesen ist, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen möchten.

Professor PALLMANN ist aus Frauenfeld (Thurgau) gebürtig, habilitierte sich 1932 an der ETH für Agrikulturchemie und er wirkte daselbst von 1936 bis 1948 als Ordinarius auf dem gleichen Gebiet. Eine stattliche Zahl von Untersuchungen aus seinem Institut über Bodenkunde, Humus, Pflanzensoziologie, Futterstoffe sowie besonders der Pektinstoffe und ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zeugt von der intensiven und vielfältigen Tätigkeit dieser Forschungsstätte. In seiner ersten Rektoratsrede äußerte sich PALLMANN scherzweise im Hinblick auf diese ehrenvolle Wahl, daß damit die Agrikulturchemie «salonfähig» geworden sei; indessen stand er ein Jahr darauf vor einer noch weit einschneidenderen Wendung seines so erfolgreichen Lebenslaufes, als ihm die Nachfolge von Professor ROUN, des hochverdienten Präsidenten des Schweizerischen Schulrates, angetragen wurde. Die Schweiz und insbesondere die ETH dürfen sich glücklich schätzen, daß PALLMANN dieses hohe, verantwortungsvolle Amt auf seine jungen Schultern genommen hat, ein Amt, das ihn zwang, von der Bearbeitung der ihm am Herzen liegenden Probleme, die Mutter Erde ihm unmittelbar stellte, Abschied zu nehmen und Forschung und Lehre von jetzt ab im Rahmen weit umfassender Gesichtspunkte zu fördern. Seit 1949 meistert PALLMANN auch diese Aufgabe mit Scharfsinn und Umsicht und – mit humorvoller Ruhe, indem er für die Beschaffung der Mittel, für die Erhaltung und den weiteren Ausbau der Hochschule bemüht ist, mit weiser Sorgfalt die Wahl für Neubesetzungen von Lehrstühlen vorbereitet, die Überprüfung und die Anpassung der Lehrpläne aller Abteilungen an neue Erfordernisse taktvoll lenkt und nicht zuletzt auch dem Wohl der Studenten mit väterlicher Sorge seine Aufmerksamkeit schenkt. Daneben findet er aber immer noch Zeit für den persönlichen Kontakt mit den Mitgliedern des Lehrkörpers, des ganzen großen Verwaltungsstabes der Hochschule und der lernenden Jugend.

So wünschen wir unserem verehrten Schulratspräsidenten Herrn Professor PALLMANN nochmals das Beste für seine verantwortungsvolle Tätigkeit und vor allem die gleiche innere Befriedigung, wie er sie in der reinen Forschung fand.

*Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
Die Redaktion der Chimia*

Nobelpreis für Chemie 1953. Prof. Dr. HERMANN STAUDINGER, Direktor des staatlichen Forschungsinstitutes für Makromolekulare Chemie, Freiburg im Breisgau, wurde der Nobelpreis für Chemie 1953 verliehen. Professor STAUDINGER ist der Schöpfer der Makromolekularen Chemie (etwa 500 Veröffentlichungen). Er wurde am 23. März 1881 in Worms/Rh. geboren, habilitierte sich 1907 in Straßburg bei THIELE, wurde im gleichen Jahr a.o. Professor für anorganische Chemie an der TH Karlsruhe, 1912 o. Professor an der ETH Zürich (Entdeckung der Ketene), 1926 Ordinarius für organische Chemie an der Universität Freiburg im Breisgau. D.W.

Ehrung. Anläßlich der Tagung der «Associazione Italiana di Metallurgia» in Mailand, wurde am 11. Oktober 1953 Prof. Dr. Dr. h. c. A. VON ZEERLEDER die goldene Medaille «Guido Donegani» für seine Verdienste um die Metallurgie und Technologie des Aluminiums und seiner Legierungen verliehen. Es handelt

sich um die erstmalige Verleihung dieser Auszeichnung, welche zu Ehren und zum Andenken an GUIDO DONEGANI, dem Gründer und ersten Präsidenten der Montecatini, geschaffen wurde. Diese Ehrung soll alle zwei Jahre einem italienischen oder ausländischen Forscher zuteil werden, dessen Werk zur Förderung der Metallurgie und Technologie des Aluminiums und seiner Legierungen beigetragen hat. P.U.

In Zürich feierte unser Mitarbeiter Dr. ERICH HERZOG seinen 75. Geburtstag. Nach fast 25jähriger Tätigkeit in der Versuchsfärberei der Höchster Farbwerke wurde er 1930 krankheits halber pensioniert und kehrte in die Schweiz zurück. Er war am Technikum Winterthur als Hilfslehrer für Chemie tätig und las während drei Semestern an der Universität Zürich über die Technologie der Farbstoffe. 1933 veröffentlichte er seine *Reaktionstabellen der Küpenfarbstoffe*, welche 1941 in zweiter, neu bearbeiteter Auflage erschienen. Noch heute ist Dr. HERZOG bei der chemischen Fachpresse tätig. D.W.

In St. Louis (USA) starb im Alter von 73 Jahren G. F. DUNOIS, früherer Vizepräsident der «Monsanto Chemical Company» und langjähriger Schweizer Honorarkonsul. D.W.

Als Nachfolger des verstorbenen Prof. Dr. P. NIGGLI wurde Dr. FRITZ LAVES zum ordentlichen Professor für Mineralogie und Petrographie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule und an der Universität Zürich gewählt. Dr. LAVES ist zurzeit Professor für Kristallchemie an der Universität Chicago und tritt sein Amt am 1. April 1954 an. D.W.

Der Bundesrat hat den außerordentlichen Professor Dr. C. BURRI auf den 1. April 1954 zum ordentlichen Professor für spezielle Mineralogie und Petrographie befördert. D.W.

Unter dem Patronat der Vereinigung Schweizerischer Naturwissenschaftslehrer fand in Zürich ein dreitägiger Fortbildungskurs für *Chemielehrer* an Mittelschulen statt. Es sprachen die Professoren CLUSIUS (Atombau und Radioaktivität), GÜNTHER (Bindungslehre), SCHWANZENBACH (Entwicklung der Valenzlehre und SCHMID (moderne Methoden der organischen Chemie). D.W.

Photographisches Institut ETH Zürich. Im «Photographischen Kolloquium» (Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25, jeweils um 17.15 Uhr) werden folgende Themen behandelt: Donnerstag, 14. Januar 1954: Dr. L. WEGMANN (Trieb-Täuber & Co. AG., Zürich), *Die Entwicklung des Elektronenmikroskops unter Berücksichtigung der photographischen Probleme.* – Donnerstag, 28. Januar 1954: Prof. Dr. P. GÜNTHER (Institut für Physikalische Chemie der TH Karlsruhe), *Ultraschall-Leuchten und chemische Ultraschallwirkungen.* – Donnerstag, 11. Februar 1954: W. DRESSLEN (Central-Film AG., Zürich), *Film und Filmtrick.* – Donnerstag, 25. Februar 1954: Dr. ing. R. HELL (Kiel), *Stand der Bild- und Clichéherstellung mit Hilfe von elektronischen Abtastmethoden.*

Abwasserbiologische Kurse im Jahre 1954. Unter Leitung von Prof. Dr. R. DEMOLL und Prof. Dr. H. LIEBMANN (Bayerische Biologische Versuchsanstalt) finden die abwasserbiologischen Kurse im Jahre 1954 an folgenden Terminen statt: Einführungskurs vom 8. bis 12. März 1954: Praktische mikroskopische Übungen in Verbindung mit Kolloquien und Diskussionen. Fortbildungskurs vom 4. bis 8. Oktober 1954: Zusammenhängende Behandlung des Themas: *Biologische und chemische Probleme bei der Aufbereitung von Trinkwasser und Brauchwasser aus Flüssen und Seen.* Anmeldung und nähere Auskunft durch: Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Veterinärstraße 6, München 22.

Internationales Diplom für Kautschuktechniker. Im Jahre 1954 werden Gummitechniker erstmals Gelegenheit haben, eine Prüfung zur Erlangung eines internationalen Kautschuk-Technologen-Diploms abzulegen.

Vom 30. Mai bis 6. Juni 1954 wird in Madrid der X. Internationale Kongress der Landwirtschafts- und Ernährungsindustrie stattfinden. An der Organisation beteiligt sich u. a. auch das Internationale Bureau für Analytische Chemie. D. W.

In Morgan Bay (Südafrika) sind Titanvorkommen entdeckt worden, deren Wert man auf über 500 Millionen Pfund schätzt. Es soll sich um eines der reichsten Titanlager der Welt handeln. D. W.

Questions professionnelles Standesfragen Problemi professionali

Buts du Registre suisse des Chimistes¹

Lors de son Assemblée générale du 22 mars 1953, à Zurich, l'Association Suisse des Chimistes a pris la décision de constituer un Registre suisse des Chimistes ayant pour buts :

- 1° de créer une meilleure organisation des chimistes suisses, notamment de valoriser leur formation professionnelle ;
- 2° de soutenir et protéger les chimistes diplômés – universitaires et techniciens – dignes de ce nom, ceci étant un premier pas sur le chemin de la protection des titres universitaires et diplômes de techniciens reconnus.

Pour arriver à ces buts il est de grande importance que tous les chimistes diplômés, étant déjà dans la pratique, aient à cœur de demander leur inscription dans le Registre pour appuyer nos efforts et par esprit de solidarité.

L'appartenance au Registre fournira, aux employeurs comme aux employés une meilleure garantie de l'aptitude non seulement théorique mais aussi *pratique* et personnelle du chimiste inscrit.

Selon la décision de l'Assemblée générale de l'A.S.C. du 22 mars 1953, le Registre suisse des Chimistes est divisé en :

- a) un Registre pour chimistes universitaires et de même formation,
- b) un Registre pour chimistes techniciens et de même formation.

Sauf imprévu, le Registre suisse des Chimistes sera ouvert au début janvier 1954. Les chimistes en général et plus particulièrement nos membres recevront, au moment de l'ouverture, un formulaire de demande d'inscription. A. FERRERO

¹ Buts publiés en détail, en allemand, dans *Chimia* 7, 178-9 (1953), et en résumé, en français, dans *Chimia* 7, 213 (1953).

Communications Mitteilungen Comunicazioni

Registre suisse des Chimistes

R È G L E M E N T

établi par la Chambre suisse des Chimistes le 12 septembre 1953, selon la décision prise par l'Assemblée générale de l'Association Suisse des Chimistes (A.S.C.) du 22 mars 1953.

A. Organisation du Registre

Art. 1

Sauf autres décisions de la Chambre suisse des Chimistes, le Bureau administratif de l'A.S.C. («Geschäftsstelle») est chargé de tenir à jour le Registre.

Toutes questions ou demandes d'inscription doivent lui être adressées.

Art. 2

L'appréciation des demandes d'inscription au Registre est confiée à la Chambre suisse des Chimistes, c'est-à-dire :

- a) à la Commission professionnelle des Chimistes universitaires pour l'inscription au Registre des chimistes universitaires et chimistes ayant une formation jugée équivalente ;

- b) à la Commission professionnelle des Chimistes techniciens pour l'inscription au Registre des chimistes techniciens et chimistes ayant une formation jugée équivalente ;
- c) à la Chambre plénière en cas de recours.

Art. 3

Sur la base de ce Règlement, la Commission professionnelle compétente nommera, le cas échéant, une commission d'experts, d'au moins trois membres, pour l'examen de la capacité professionnelle du candidat. En règle générale, les examens auront lieu deux fois par an.

B. Conditions d'admission

I. Dispositions générales

Art. 4

Peuvent demander leur inscription au Registre :

- 1° Les chimistes suisses habitant la Suisse ou l'étranger.
- 2° Les chimistes étrangers habitant la Suisse et y exerçant leur profession depuis au moins cinq ans.

Art. 5

La condition pour tous les candidats est qu'ils n'aient pas de casier judiciaire, qu'ils soient en possession de leurs droits civiques et qu'ils jouissent d'une bonne réputation.

Art. 6

Deux groupes sont prévus, lors de l'examen des demandes d'inscription pour chacun des deux registres (chimistes universitaires, chimistes techniciens ou chimistes portant un titre jugé équivalent) :

Groupe A : celui des chimistes pouvant être admis de suite sur la base de certificats d'études et de preuves d'activité pratique suffisants ;

Groupe B : celui des chimistes ne pouvant être jugés qu'après un examen attentif des documents soumis ou de la capacité professionnelle des candidats, par la Commission professionnelle ou au besoin par une commission spéciale d'experts.

La désignation dans le groupe A ou B dépendra de la demande d'inscription et des documents remis.

Art. 7

Des chimistes s'étant particulièrement distingués dans leur profession en Suisse peuvent, avec leur accord, être inscrits, à titre honoraire, dans le Registre suisse des Chimistes.

II. Registre des chimistes universitaires et chimistes ayant une formation équivalente

1° Appréciation des diplômes et grades

Art. 8

Les candidats étant en possession d'un des titres suivants relèvent du *groupe A* :

- Dr ès sc. techn. en chimie, Dr ès sc. nat. en chimie de l'Ecole Polytechnique Fédérale (E.P.F.),
- Dr ès sc. techniques en chimie de l'Ecole d'Ingénieurs de Lausanne (E.P.U.L.),
- le Doctorat en chimie d'une des Universités cantonales de Bâle, Berne, Fribourg, Genève, Lausanne, Neuchâtel ou Zurich.

Diplômes : d'enseignement professionnel en sciences naturelles, avec la chimie, comme branche principale de l'E.P.F. ou d'une université cantonale ; d'Ingénieur-Chimiste de l'E.P.F., de l'E.P.U.L. ou de l'Université de Genève.
Licence en chimie comprenant au moins six semestres d'études.
Diplômes étrangers jugés équivalents.

Les chimistes en possession d'autres diplômes finals, ou sans diplômes finals tombent dans le *groupe B*.

2° Exigences d'activité pratique pour les chimistes

Art. 9

L'admission au Registre exige une longue et efficace activité pratique comme chimiste. La durée requise dépend de la formation professionnelle.

Pour le groupe A sont nécessaires :

Trois ans de pratique pour les candidats possédant un Doctorat en chimie de l'E.P.F., de l'E.P.U.L., d'une Université cantonale ; quatre ans de pratique pour les candidats possédant un diplôme d'Ingénieur-Chimiste de l'E.P.F., de l'E.P.U.L., de l'Université de Genève ; d'enseignement professionnel en sciences naturelles, avec la chimie comme branche principale, de l'E.P.F. ou d'une Université cantonale ; cinq ans de pratique pour les candidats possédant une Licence en chimie d'une Université cantonale.
En cas de diplômes finals étrangers équivalents, la Commission professionnelle fixera la durée de la pratique requise.

Pour le groupe B sont nécessaires :

Au moins sept ans de pratique, selon la formation professionnelle.

3° Passage du Registre des chimistes techniciens au Registre des chimistes universitaires

Art. 10

Des chimistes ayant été inscrits au Registre des chimistes techniciens pendant trois ans au moins peuvent demander leur inscription au Registre des chimistes universitaires sous les conditions suivantes :

1° Le candidat doit fournir la preuve d'une efficacité professionnelle particulière et d'une pratique comme chimiste d'au moins quinze ans.

2° La demande doit être approuvée par la Commission professionnelle des chimistes techniciens.

En pareil cas, la Commission professionnelle des chimistes universitaires demandera à un membre de la Commission professionnelle des chimistes techniciens de participer à leurs examens.

III. Registre des chimistes techniciens et des chimistes ayant une formation équivalente

1° Appréciation des diplômes

Art. 11

Les candidats étant en possession d'un des diplômes suivants relèvent du *groupe A* :

Diplômes des sections chimiques des Technicums de Berthoud ou de Winterthour ainsi que de la section « textile-chimique » du Technicum de Winterthour.

Diplômes étrangers jugés équivalents.

Les candidats en possession d'autres diplômes finals ou sans diplômes finals tombent dans le *groupe B*.

2° Exigences d'activité pratique pour ces chimistes

Art. 12

Pour le groupe A sont nécessaires : quatre ans de pratique.

Pour le groupe B sont nécessaires : sept ans de pratique au moins, selon la formation professionnelle.

C. Inscription et cotisations

Art. 13

Le candidat doit remplir un formulaire d'inscription devant donner tous renseignements personnels sur sa formation professionnelle, sa pratique ; des références, etc. — ceci accompagné de tous les documents nécessaires. Pour les candidats du groupe B, tous ces renseignements doivent être spécialement détaillés, ainsi que pour les demandes de passage du Registre des chimistes techniciens au Registre des chimistes universitaires.

Art. 14

Pour couvrir les frais, les candidats ont à payer les taxes suivantes :

	Groupe A	Groupe B
1° Pour l'inscription et l'examen de la demande	fr. 40.—	100.—
Pour l'enregistrement	fr. 10.—	20.—
	fr. 50.—	120.—

Ces taxes sont à payer au moment de la demande d'inscription.

Une réduction de 50 %, sur ces taxes, sera accordée aux membres de l'A.S.C.

2° Pour l'examen de cas spéciaux fr. 250.—. Cette taxe n'est à payer que sur demande.

3° Pour l'examen de recours fr. 150.—.

D. Procédure de l'inscription et de l'examen des demandes

Art. 15

1° Lors de la remise des formulaires d'inscription dûment remplis, le candidat doit payer la somme totale des frais d'examen et d'inscription.

2° Le Bureau administratif de l'A.S.C. (Geschäftsstelle) procédera à un examen préliminaire de la demande, notamment pour assurer les conditions nécessaires, précisées par ce Règlement, pour son examen par la commission professionnelle compétente.

3° La demande sera, ensuite, envoyée au président de la commission professionnelle compétente qui, après examen de la candidature et demande d'éventuels compléments d'informations, la soumettra à la commission professionnelle en donnant son préavis.

4° La commission professionnelle compétente décidera, au nom de la Chambre suisse des Chimistes, sur l'adoption ou le refus de la demande, ou sur la nécessité d'un examen spécial selon l'art. 3 de ce Règlement. Dans ce cas, la décision finale sera prise sur la base des résultats de cet examen. Avant l'examen spécial, le candidat est prié d'en payer les frais. Si le candidat refuse de subir cet examen ou d'en payer les frais, la commission professionnelle statuera définitivement.

5° Si la commission professionnelle compétente décide l'inscription du candidat au Registre, la publication de cette décision paraîtra dans le *Chimia* en stipulant qu'elle deviendra définitive si aucune objection fondée n'a été adressée, par écrit, au Bureau administratif (Geschäftsstelle) dans les trente jours.

6° Sans contestation, l'enregistrement sera considéré comme approuvé.

7° Si une objection fondée a été déposée, la demande sera examinée à nouveau par la commission professionnelle compétente. Le candidat peut être invité, par le président de la dite commission, à se défendre contre l'objection soulevée.

8° Le Bureau administratif (Geschäftsstelle) communiquera la décision de la commission professionnelle compétente au candidat. L'inscription au Registre suisse des Chimistes sera attestée par la Chambre suisse des Chimistes.

Art. 16

Le candidat peut toujours retirer sa demande d'enregistrement jusqu'à la décision définitive, mais il ne peut alors la représenter qu'après un délai de deux ans.

Si l'enregistrement est refusé, une nouvelle demande ne peut être déposée qu'après un délai de trois ans.

Le retrait de la demande ne donne pas le droit au candidat de réclamer les taxes payées.

Lors du refus de la demande, la taxe d'enregistrement est remboursée au candidat écarté.

Art. 17

Les chimistes inscrits au Registre suisse des Chimistes, sont autorisés à faire usage des indications suivantes : «Inscrit au Registre suisse des Chimistes» ou «R.S.C.»

E. Radiation de l'enregistrement

Art. 18

L'inscription au Registre sera annulée :

- 1° en cas de décès de l'enregistré,
- 2° à la demande de l'enregistré,
- 3° par la commission professionnelle compétente, en cas de raisons graves qui sont à communiquer par écrit à la personne en question. La possibilité de prendre position contre la proposition de radiation, dans les trente jours, par écrit, peut être accordée à la personne visée.

F. Droit de recours

Art. 19

Le candidat ou l'enregistré peut recourir, par l'intermédiaire du Bureau administratif (Geschäftsstelle) de l'A.S.C., auprès de la Chambre suisse des Chimistes (Chambre plénière), contre toutes décisions de l'une ou l'autre des commissions professionnelles compétentes concernant la non-inscription ou la radiation de l'inscription au Registre, ceci dans les trente jours depuis la communication de la décision. Le recours doit être adressé par écrit, en double exemplaires, avec exposé des mo-

tifs. En même temps les frais de recours doivent être versés ; ces frais seront remboursés au recourant en cas d'acceptation du recours, si la décision contestée n'était pas due à sa propre faute.

Art. 20

Le Président de la Chambre suisse des Chimistes prend toutes les mesures nécessaires pour le traitement du recours y compris la recherche éventuelle de preuves. Il le soumettra à la Chambre suisse des Chimistes, pour décision, au plus tard dans les six mois.

Le Président de la Chambre suisse des Chimistes peut, s'il le juge utile, différer l'exécution d'un recours contre une annulation d'enregistrement.

Avant de prendre une décision, la Chambre suisse des Chimistes peut également exiger des compléments d'informations ou de preuves.

L'expédition finale d'un recours doit être faite au plus tard au bout d'un an.

Le prononcé du recours est transmis, par écrit, au recourant, avec les motifs justificatifs. Il est définitif.

G. Publication

Art. 21

Le Registre sera publié au complet de temps à autres ; dans les années intermédiaires paraîtront des suppléments.

H. Révision du Règlement

Art. 22

La Chambre suisse des Chimistes peut réviser ce Règlement à tout moment. Pour les décisions prises par les commissions professionnelles et la Chambre plénière (sur des inscriptions et des radiations) avant une révision, les dispositions du présent Règlement sont déterminantes.

Chambre suisse des Chimistes

Le Président :

Dr. A. FERRERO

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 11. Juni 1953 *

R. W. JEANLOZ (Boston, USA), *Polysaccharides d'intérêt physiologique: Les mucopolysaccharides du tissu conjonctif*

La substance fondamentale du tissu conjonctif contient, entre autres, deux mucopolysaccharides, les acides hyaluronique et chondroïtine sulfurique. Les modifications de leurs propriétés physico-chimiques dans les maladies dites du collagène (rhumatisme déformant, arthrite, etc.) ont amené un regain d'intérêt pour l'étude de leur structure chimique et de leur biochimie.

L'acide hyaluronique a été isolé de tissus conjonctifs de nombreuses provenances par K. MEYER et collaborateurs, la première fois en 1934. Son poids moléculaire est élevé ($> 100\,000$) et il présente une grande viscosité, qui suit les lois de viscosité des polyélectrolytes.

L'étude de l'oxydation par le ion periodate a permis de proposer une structure dans laquelle les restes d'acide glucopyranosique et d'acétylglucopyranosamine alternent régulièrement et sont liés entre eux en position β 1-3.

Cette structure a été confirmée (WEISSMANN et K. MEYER) par l'isolement, après scission enzymatique et hydrolyse acide,

d'un disaccharide possédant la structure d'une glucopyranosidoglucosamine $\langle \beta$ 1-3 $\rangle$. Cette structure fut établie en transformant le disaccharide en un glucosido-arabinose $\langle \beta$ 1-2 $\rangle$ de structure connue.

L'application de la méthode de méthylation a également permis d'apporter une autre preuve pour la nature de la liaison 1-3 entre les restes glucuroniques et glucosaminiques. Par méthanolyse de l'acide hyaluronique méthylé, il fut possible d'isoler avec un rendement de 60 % un disaccharide cristallin sous forme d'ester et de glycoside méthyliques ; ce dernier livra après hydrolyse la glucosamine-diméthyl-4,6, dont l'identité fut établie par comparaison avec le produit de synthèse. Comme le disaccharide, après perméthylation suivie d'hydrolyse, livra également de la glucosamine-diméthyl-4,6, il fut ainsi établi que sa structure répondait à celle de l'ester méthylique du méthylglycoside de la glucopyranosido-diméthyl-glucopyranosamine-diméthyl-4,6 $\langle \beta$ 1-3 $\rangle$. La forme pyranose du reste glucosaminique, ainsi que la liaison 1-3 entre l'acide glucuronique et la glucosamine dans l'acide hyaluronique sont par là prouvées.

* Cette conférence fut répétée devant l'Association des Chimistes de Genève le 19 juin, devant la «Chemische Gesellschaft Zürich» le 1^{er} juillet et devant la «Berner Chemische Gesellschaft» le 2 juillet.

La synthèse biochimique de l'acide hyaluronique par le *Streptococcus Memolyticus* a été étudiée par ROSEMAN et DORFMAN. Il leur fut possible d'isoler du milieu de culture synthétique contenant du glucose marqué par un carbone radioactif, soit en position 1, soit en position 6, un acide hyaluronique dont l'acide glucuronique et la glucosamine contenaient un carbone radioactif, soit en position 1, soit en position 6. L'oxydation du glucose en acide glucuronique et son amination en glucosamine semblent donc avoir lieu directement sous ces conditions, sans passer par un stade intermédiaire de dégradation, suivie de resynthèse.

L'acide chondroïtine sulfurique fut isolé du cartilage en 1889 par MOERNER et sa structure chimique a fait l'objet de nombreuses études, sans résultat positif jusqu'à présent. Son sel de calcium cristallin a été préparé (SHUBERT) et son poids moléculaire estimé aux environs de 50 000 (MATHEWS). Sa viscosité, beaucoup plus faible que celle de l'acide hyaluronique, suit également la loi des polyélectrolytes.

Alors que l'hydrolyse complète fournit des acides acétique, sulfurique et glucuronique et de la galactosamine, l'hydrolyse ménagée donne un disaccharide ne possédant plus de restes acétyl ou sulfate, isolé sous forme d'esters méthylique ou éthylique cristallins, la chondrosine (SCHMIDEBERG, HEBTING, LEVENE).

Bien que les travaux de LEVENE d'abord, puis récemment de WOLFROM, aient amené cet auteur à proposer la structure d'un acide galactosaminido-glucuronique 1-4, les travaux de l'école japonaise de MASAMUNE, puis l'analogie avec les disaccharides isolés de l'acide hyaluronique natif ou méthylé, favorisent plutôt une structure de glucuronido-galactosamine.

L'évidence d'une telle structure est renforcée par la préparation d'une acétylchondrosine, qui peut être glycosidifiée, comme l'acétylgalactosamine, alors que le chlorhydrate de chondrosine, comme le chlorhydrate de galactosamine, ne se laissent pas glycosidifier. Un tel glycoside se laisse alors complètement perméthyliser, ouvrant par là la voie à l'élucidation définitive de sa structure.

L'étude du polysaccharide lui-même est rendue difficile par le grand nombre de structures possibles et par l'absence d'une méthode permettant de scinder le reste sulfate sans dégrader le polysaccharide. Lorsqu'une telle méthode sera mise au point, il sera alors possible d'étudier la structure du polymère par méthylation et d'étendre l'emploi de cette méthode à la détermination de la structure chimique des héparines, mucopolysaccharides de constitution chimique très semblable et présentant un grand intérêt physiologique et thérapeutique.

Autoréférencé

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten. Von G. KORTÜM und H. BUCHHOLZ-MEISENHEIMER. VIII + 381 Seiten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. Geheftet DM 39.60. – Die Autoren haben sich die Aufgabe gesetzt, «die Thermodynamik flüssiger Gemische in einer den heutigen Bedürfnissen entsprechenden Form darzustellen und ihren Nutzen anhand praktischer Beispiele zu zeigen». Die Kenntnis der allgemeinen thermodynamischen Gesetze wird als bekannt vorausgesetzt. Wie sie die Aufgabe gelöst haben, zeigt am besten ein Überblick über den Inhalt. Nach einem kurzen Kapitel über die graphische Darstellung von Gleichgewichtszuständen wird die allgemeine Thermodynamik der Mischphasen behandelt. Das führt alsbald zur Diskussion der GIBBS-DUHEMESchen Gleichung; weiter werden Gleichgewicht, Stabilität der Phasen und schließlich die Aufrechterhaltung des Gleichgewichts bei Änderung der Zustandsvariablen besprochen. Das dritte Kapitel (75 Seiten) diskutiert die Systematik der Mischphasen, die idealen Mischungen und anschließend die idealen verdünnten Lösungen, die athermischen, regulären und irregulären Mischungen. Dabei beanspruchen die Ansätze zur physikalischen Erklärung der Abweichungen vom idealen Verhalten notwendig den breitesten Raum. Im vierten Kapitel (62 Seiten) werden die Aktivitätskoeffizienten binärer und ternärer Systeme mit Hilfe der GIBBS-DUHEMESchen Gleichung und der im Anschluß daran vorgeschlagenen Reihenentwicklungen ermittelt. Auch die ternären Systeme werden anhand der neueren Arbeiten amerikanischer Autoren in die Erörterung einbezogen und die Brauchbarkeit der Ansätze an experimentellen Daten geprüft. Es folgt ein Kapitel über Systeme mit eingeschränkter Mischbarkeit. Ihm schließen sich die beiden Hauptkapitel an, von denen das sechste (84 Seiten) die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, das siebente (62 Seiten) die Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch Rektifikation und durch Extraktion behandelt. Das sechste Kapitel gibt Gelegenheit, die Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse binärer und ternärer Systeme in ihren verschiedenen Formen sowie die besonderen Verhältnisse beim Auftreten azeotroper Gemische zu erörtern. Im siebten Kapitel werden u. a. die Ausführungen des vorangegangenen Kapitels über Destilla-

tions- und Rektifikationslinien auf ternäre Systeme ausgedehnt und die Abhängigkeit azeotroper Gleichgewichte von Druck und Temperatur behandelt. – Der in diesem Buch zusammengefaßte Stoff ist von außergewöhnlichem Umfang; das Literaturverzeichnis weist 332 Nummern auf und läßt kaum wesentliche Arbeiten vermissen. Auch die zahlreichen amerikanischen Arbeiten, teils vom theoretischen, teils vom mehr praktischen Standpunkt aus geschrieben, sind sehr vollständig berücksichtigt. Auf der anderen Seite hat die Überfülle des Stoffs dazu geführt, daß manche Vorschläge und Ableitungen ohne weitergehende Kritik in den Text übernommen worden sind. Für den Praktiker wäre vielleicht ein Weniger Gewinn gewesen. Wohlbedachte Beschränkung ließe erwarten, daß die Theorie als Rückgrat des Ganzen in ihren großen Linien noch besser herausgearbeitet und auch die praktische Auswertung der Ergebnisse da und dort etwas breiter dargestellt werden könnte. Freilich steht diesem Wunsch auch entgegen, daß vielfach die Diskussion noch im vollen Gange ist, besonders bezüglich der Anwendung der GIBBS-DUHEMESchen Gleichung (vgl. z. B. A. MUSIL in Z. Elektrochem. 57, 423 und 427, 1953). Auch bei den Fugazitäten von Gemischen (S. 62 ff. des Buches) gilt das. Man vermißt hier übrigens die Arbeit von BEATTIE (in Chem. Rev. 44, 141–92, 1949), die das Problem in einer allgemeiner gültigen Weise anpackt (s. ferner dazu auch die Kritik der üblichen B_{12} -Berechnung durch GUGGENHEIM). – Trotzdem die thermodynamischen Grundlagen vorausgesetzt werden, könnte z. B. die Einführung der Aktivitäten (das Wort wird gar nicht ausgesprochen!) und der Aktivitätskoeffizienten (S. 13 ff. des Buches) etwas bedächtiger erfolgen. Man sollte dabei wohl die grundsätzlichen Erörterungen berücksichtigen, wie sie LEWIS und RANDALL in ihrem bekannten Lehrbuch und GUGGENHEIM auf den S. 246/7 der zweiten Auflage seines Lehrbuchs bringen. – In der Behandlung der azeotropen Gemische fällt die Lücke auf, die sich hier noch zwischen der Diskussion vom theoretischen Standpunkt und den Versuchen auftut, empirische Gesetzmäßigkeiten zu formulieren. Sie enthüllt Mängel unseres heutigen Wissens, deren Beseitigung sich vor allen Dingen die Praktiker der Destillation wünschen werden. – So sehr die Autoren uneingeschränktes Lob

dafür verdienen, einen so umfangreichen Stoff erstmals in Buchform übersichtlich zusammengefaßt und zugänglich gemacht zu haben, so lebhaft ist andererseits der Wunsch, das Buch vielleicht in einer zweiten Auflage in seiner Disposition noch besser gestrafft zu sehen. Da einerseits es nicht an Physikochemikern fehlt, die das Gebiet bearbeiten, unter ihnen G. KORTÜM selber, andererseits Destillation und Extraktion als Methoden einer verlustlosen Stofftrennung steigend an Bedeutung gewinnen, darf man wohl bald eine solche erwarten.

O. FUCHS

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik. Von G. SCHIEMANN. XI + 221 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1951. Geheftet DM 24.-. – Seit einer Reihe von Jahren nimmt die technische und wissenschaftliche Bedeutung der organischen Fluorverbindungen rasch zu. Erinnert sei nur an die Verwendung aliphatischer Fluorverbindungen in der Kälteindustrie und in der Schädlingsbekämpfung. Aromatische Fluorverbindungen, insbesondere solche mit dem Trifluormethylrest, sind als Farbstoffzwischenprodukte wertvoll geworden. Auch auf dem Gebiet der Synthese fluorhaltiger Pharmazeutika und neuartiger Kunststoffe liegen interessante Ansätze vor. So ist das Erscheinen dieses Werkes sehr zu begrüßen. Der Autor hat selbst wesentliche Beiträge zur Chemie der organischen Fluorverbindungen geliefert und ist daher, wie kaum ein anderer, berufen, über dieses Gebiet zu berichten. Der erste Hauptteil ist den technisch wichtigen Verbindungen, der zweite der laboratoriumsmäßigen Darstellung und wissenschaftlichen Bedeutung gewidmet. Ein ausführliches Patent- und Literaturverzeichnis bildet den dritten Teil. Zur gründlichen Einarbeitung kann das Werk wärmstens empfohlen werden.

R. WIZINGER

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie. Von H. SCHUNCK. Mit 108 Abbildungen, VIII + 258 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1953. Broschiert DM 31.-. – Das Buch ist in einen theoretischen Teil (100 Seiten) und einen Anwendungsteil gegliedert. Im ersten Abschnitt werden, bisweilen recht abweichend von der herkömmlichen Vortragsfolge, die Grundbegriffe gebracht: A. Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung; B. Zustandsgrößen; C. Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen; D. Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen. Der zweite Abschnitt bringt praktische Beispiele anhand von Reaktionen zwischen: A. festen und flüssigen Körpern; B. Gasen; C. Gasen und kondensierten Phasen; D. Gasen und flüssigen Mischphasen (Destillation und Rektifikation 12 Seiten); E. nichtdissoziierenden Stoffen; F. Elektrolyten; G. Elektroden und Elektrolyten. Das Zahlenmaterial wird nicht der Originalliteratur, sondern dem Taschenbuch von d'ANS und LAX (1949) entnommen. – Das Buch, das offenbar unter der Obhut von Professor W. JOST entstanden ist, bedient sich einer ausführlichen, wenn auch (gedrängt) erklärten, mathematischen Formulierung. Der Leser wird also, besonders wenn er schon im Beruf steht, mancherlei Arbeit daran zuwenden haben, um von dem Gebotenen zu profitieren, wie auch der Autor im Vorwort voraussetzt, daß dem Leser «ja ohnedies vieles aus dem Inhalt dieser Schrift bereits bekannt sein wird». Solchen Lesern aber kann das Buch besonders empfohlen werden.

J. EGGERT

Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol. I. Von MIRIAM REINER. XII + 142 Seiten. Academic Press, New York 1953. Gebunden \$ 4.50. – Der Weg von den einfachen Reagensglas-Testen, wie sie unmittelbar am Krankenbett ausgeführt wurden, bis zur Papierelektrophorese, dem Flammenphotometer und weiteren mikrochemischen Techniken bezeichnet den Wandel im analytischen Aufgabenkreis der klinischen Chemie. Die vielbeschäftigten Ärzte können im Laboratorium nicht mehr als eine Kontrolle ausüben, während vollausgebildete Chemiker nur in Ausnahmefällen angestellt werden können; so bleibt

die Ausführung der Analysen dem ärztlichen Hilfspersonal, den Oberschwestern, den Laborantinnen und Technikern vorbehalten. Für diese ist obiges Buch geschrieben. Ähnlich in Größe, Absicht und Inhalt wie *Micro-Analysis in Medical Biochemistry* von E. J. KING (Churchill, London 1946), gibt es in praktischer Formulierung die Anleitung zu bewährten Methoden. Die Beschreibung der einzelnen Bestimmungen gliedert sich in einführende Übersicht mit Rückblick auf bisherige Bearbeitung, nötige Reagenzien, Vergleichsstandard, Technik, Berechnung des Resultates, Angabe der physiologischen und pathologischen Werte, Fehlerquellen und kritische Prüfung der Resultate, Literatur. Bei der letzteren sind Arbeiten aus Europa freilich nicht berücksichtigt, dagegen ist es verdienstlich, klar herausgestellt zu haben, was von den Ergebnissen erwartet werden kann und darf. Wieviel Mißverständnisse sind entstanden durch unsachgemäße Interpretation an sich richtiger Resultate! – Bei den kolorimetrischen Verfahren zur Bestimmung des Gesamteiweißes im Blutserum ist dem Reagens nach WEICHELBAUM jenes von WOLFSOHN (1948) vorzuziehen, da es die BIURET-Reagenzien in einer Flüssigkeit vereinigt enthält. Für Routinezwecke haben sich trübe Bariumchlorid- oder Bariumsulfatlösungen als Standardtrübungen zum Thymoltest von MACLAGAN nicht bewährt; die standardisierten Trübgeläser des PULFRICH-Stufenphotometers mit Einrichtung zur Trübungsmessung sind unveränderlich und deshalb vorzuziehen. Im ganzen gesehen kann das Buch für Laboratoriumszwecke empfohlen werden.

CH. WUNDERLY

Organic Analysis, Vol. I. Herausgegeben von J. MITCHELL, I. M. KOLTHOFF, E. S. PROSKAUER und A. WEISSBERGER unter Mitwirkung zahlreicher Spezialisten. VIII + 473 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 8.50. – Die im Titel genannten Herausgeber wollen in einer Serie von jährlich erscheinenden Bänden ein Werk schaffen, das die Beschreibung der für die organische Chemie wichtigen quantitativen Analysenverfahren – mit Ausnahme der Elementaranalyse – zum Gegenstand hat. Der vorliegende erste Band befaßt sich mit der quantitativen Bestimmung von funktionellen Gruppen, wie der Hydroxyl-, Alkoxy-, Carbonyl- und Acetalgruppe in den verschiedensten organischen Verbindungen. Ferner wird die Bestimmung von aktivem Wasserstoff und von schwefelhaltigen funktionellen Gruppen beschrieben. Ein Teil der aufgeführten Methoden, wie die ZEREWITINOFF- und die Alkoxy-Bestimmung, erfordern spezielle Apparaturen und eine spezielle Ausbildung; sie werden bei uns meistens im Mikrolaboratorium ausgeführt. Die Bestimmung von hydroxylhaltigen Substanzen durch Acetylierung, die Feststellung der Zahl von Carbonylgruppen durch die Oximierungsreaktion z. B. muß vom Chemiker selbst durchgeführt werden. Die gerade hierfür geeigneten, meist titrimetrischen und leicht ausführbaren Methoden sind in dem Buch in klarer und kritischer, allerdings in manchen Fällen unnötig breiter Weise, dargestellt. In einem Kapitel werden Reaktionen von Diazomethan diskutiert, die zum Nachweis von «beweglichem Wasserstoff» dienen können. Der letzte Abschnitt ist zu speziell, indem hier spektroskopische Methoden zur Bestimmung nur solcher funktioneller Gruppen und Strukturen besprochen werden, soweit sie in der Petrochemie eine Rolle spielen. Das Werk enthält zahlreiche Arbeitsvorschriften, die ein Nachschlagen der Originalabhandlungen erübrigen; es ist vom Verlag gut ausgestattet und dürfte sicher einen Bedürfnis von Hochschul- und Industriechemikern entsprechen.

H. SCHMID

Crystal Structures, Section III + Supplement II. Von R. W. G. WYCKOFF. 330 + 75 Einzelblätter in Ringheftung. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Section III \$ 14.50, Supplement II \$ 4.00. – In WYCKOFFS *Crystal Structures* werden alle vollständig bestimmten Kristallstrukturen dargestellt, dazu von den übrigen röntgenographisch untersuchten Stoffen Raumgruppe und Gitterkonstanten tabelliert.

Von Zeit zu Zeit erscheinende Nachtragsblätter können in die Hefter des Stammwerkes eingeordnet werden, so daß dieses stets auf dem laufenden bleibt. Mit der vorliegenden Sammeldecke III (organische Substanzen) werden die zwei Kapitel über zyklische Verbindungen geliefert. Das schon früher erschienene Kapitel mit den azyklischen wird nun bereits durch das erwähnte Supplement ergänzt. Die beiden Kapitel enthalten etwa 160 Strukturen sowie über 600 Angaben von Gitterkonstanten und Raumgruppe (Publikationen bis 1951). Die Darstellung erfolgt einheitlich durch Kalottenzeichnungen; Parameter und Abstände erscheinen in einem gesonderten Textteil. Dieser hebt in geglätteter Weise sowohl Besonderheiten als auch Beziehungen zu anderen Strukturen hervor. Die Literatur wird ausführlich zitiert. Auf demselben Blatt werden leider meist zwei Verbindungen behandelt, wodurch ein Umsortieren nach andern Gesichtspunkten verunmöglicht und auch das Ergänzen etwas erschwert wird.

H. BÜRKI

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Die Welt der ungewohnten Dimensionen. Von A. HILDESHEIMER. 368 Seiten. Verlag Sijthoff, Leiden 1953. Gebunden hfl. 17.90.
Imidazole and Its Derivatives, Part I. Von K. HOFMANN. XVIII + 447 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 13.50.

Infrared Absorption Spectra of Steroids. An Atlas. Von K. DOBRINER, E. R. KATZENELLENBOGEN und R. N. JONES. XLV Seiten und 308 Tafeln. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 11.50.

Electroanalytical Chemistry. Von J. J. LINGANE. IX + 448 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden \$ 8.50.

Methoden der organischen Chemie, Band II: Analytische Methoden. Herausgegeben von E. MÜLLER. XXII + 1070 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1953. Gebunden DM 139.—.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Zwischenprodukte für die Synthese von Vitamin A und verwandten Verbindungen

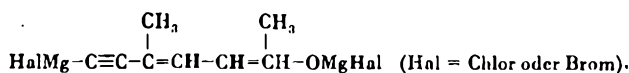
N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

HP 289 984 (P 49). β -Jonyliden-acetaldehyd. Reduktion von β -Jonyliden-acetonitril mittels Lithiumaluminiumhydrid.

Glaxo Laboratories Limited, London:

HP 291 187 (P 49). 6-Methyl-octatrien-(3,5,7)-on-(2). Oxydation der entsprechenden 2-Oxy-Verbindung mit Mangandioxyd.

HP 291 188 (P 49). 6-Methyl-8-(1'-oxy-2',2',6'-trimethylcyclohexyl)-octadien-(3,5)-in-(7)-ol-(2). Umsetzung von 2,6,6-Trimethyl-cyclohexanol mit



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

HP 291 192 (50). Dehydro- β -jonon; Zwischenprodukt für die Synthese von Vitamin A₂. Man behandelt α -Jonon mit Quecksilber-II-acetat, verseift das entstandene 4-Acetoxy- β -jonon zum 4-Oxy- β -jonon und spaltet aus diesem Wasser ab.

2. Steroide

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

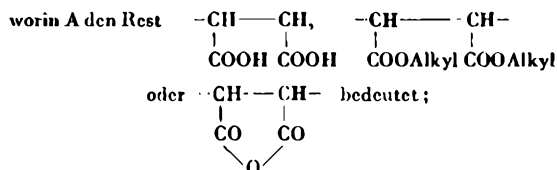
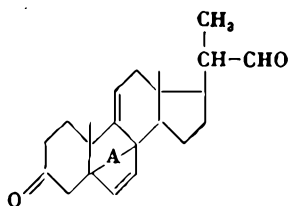
HP 290 929 (50). Überführung von Δ^{14} -20-Cyano-21-acyloxy-pregnen in die entsprechenden 17 α -Oxy-21-acyloxy-20-keto-pregnane durch Oxydation mit Permanganat bei neutraler oder alkalischer Reaktion.

HP 292 073 (50). Oxydation von in 11- und 12-Stellung unsubstituierten Steroiden zu den entsprechenden 11-Oxysteroiden mittels Sauerstoff unter Mitwirkung von Enzymen.

HP 292 408 (50). $\Delta^6,14$ -3 β -Acetoxy- Δ^6 -cholestan-17-on. Man zyklisiert eine β -($\Delta^6,14$ -7 β -Acetoxy-2,13-dimethyl-decahydrophenanthryl-1)-propionsäure, welche eine weitere Doppelbindung ausgehend vom Kohlenstoffatom 2 enthält, durch intramolekulare Kondensation.

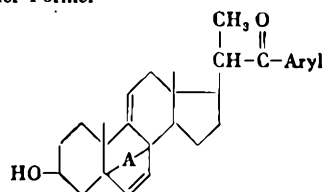
The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

HP 290 888 (P 49). Additionsprodukte von Bishorcholatrien-(5,7,9)-22-al-3-on der Formel



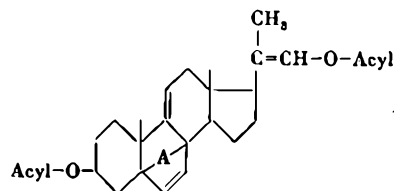
Zwischenprodukte für Nebennierenrindenhormone. Durch Ozonisierung und anschließende Zersetzung von entsprechenden Additionsprodukten von Dehydro-ergosten-3-on.

HP 291 189 (P 49). 22-Aryl-bishorcholatrien-(5,7,9)-22-on-Additionsprodukte der Formel



Einwirkung von Diaryleadmium auf entsprechende Additionsprodukte von Bishorcholatrienoylhalogeniden.

HP 291 190 (P 49). Additionsprodukte von 3,22-Diacloxycholestan-(5,7,9,20) (22-Enolester von 3-Acyloxy-bishorcholatrien-22-al) der Formel



Einwirkung eines Säureanhydrids oder -halogenids auf die entsprechenden 22-Aldehyde.

3. Zwischenprodukte für die Synthese von Chloramphenicol

Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 289 071 (P 50). Racemisches erythro-1-(p-Nitro-phenyl)-2-(o-carboxy-benzoylamino)-propandiol-1,3. Kondensation von p-Nitro-benzaldehyd mit Phthalimidoacetaldehyd in Gegenwart eines basischen Kondensationsmittels, Reduktion und Hydrolyse.

HP 291 807 (51). L-(+)-threo- β -(p-Nitro-phenyl)-serinäthylester. Man setzt L-(+)-threo- β -Phenyl-serinäthylester mit einem Alkyl-imidoäther zum entsprechenden L-(+)-threo-2-Alkyl-4-carbäthoxy-5-phenyl-oxazolin um, nitriert letzteres und spaltet den Nitrokörper hydrolytisch auf.

HP 291808 (51). D(-)-threo-1-(p-Nitro-phenyl)-2-amino-1,3-propandiol. Man nitrirt ein D(+)-threo-2-Alkyl-4-acyloxymethyl-5-phenyl-oxazolin und spaltet die Nitroverbindung durch saure Hydrolyse.

HP 292410 (P 50). threo-1-(p-Nitro-phenyl)-1-chlor-2-dichloracetamido-3-acetoxy-propan. Man erhitzt 1-(p-Nitro-phenyl)-2-dichloracetamido-3-acetoxy-propanol-1 zusammen mit Thionylchlorid.

Farmaaceutici Italia S. A., Milano:

HP 291195 (P 49). threo-1-Phenyl-2-amino-1,3-propandiol. Man reduziert einen Ester des threo-β-Phenyl-serins z. B. mit Lithiumaluminiumchlorid.

4. Stickstoffringverbindungen

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

HP 289377 (49). 1-Benzyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroisochinolin; Zwischenprodukt für die Synthese von Verbindungen der Morphinreihe. Katalytische Hydrierung von 1-Phenylacetyl-1'-cyclohexenyl-(2)-acetonitril.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 289987 (P 49). Phthaloguanamin. Man erhitzt Phthalodinitril mit etwa 2 Mol Dicyandimid, wovon mindestens 40 % in Salzform vorliegen.

Sandoz AG., Basel:

HP 290583 (50). 3'-Amino-1-methyl-3-oxy-1,2,3,4-tetrahydro-5,6-benzochinolin-7-carbonsäure-lactam. Man kondensiert 4-Aminonaphthostyryl mit Epichlorhydrin zum 4-(γ-Chlor-β-oxy-propylamino)-Derivat, methyliert am Aminostickstoff und zyklisiert.

HP 290890 (50). 4-Amino-5-keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol. Man nitrosiert 5-Keto-tetrahydrobenz(cd)indol und reduziert die erhaltene 4-Nitroso-Verbindung.

HP 291194 (50). 4- bzw. 5-Amino-naphthostyryle. Einwirkung von Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen zusammen mit den schwefeligen Salzen dieser Basen auf 4- bzw. 5-Oxynaphthostyryle.

HP 291507 (51). 1-Acetyl-4-amino-5-oxy-benz(cd)indolin. Man kuppelt 1-Acetyl-5-oxy-benz(cd)indolin mit einem Diazoniumsalz, wobei die Azogruppe in 4-Stellung eintritt, und reduziert den gebildeten Azofarbstoff.

HP 291805 (50). Benz(cd)indolin und seine Derivate. Reduktion der CO-Gruppe entsprechender Naphthostyryle zur CH₂-Gruppe z. B. mittels Lithiumaluminiumhydrid.

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

HP 292079 (51). Im aromatischen Ring substituierte oder unsubstituierte 1-Benzyl-2-alkyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-isochinoline; Zwischenprodukt für die Herstellung von N-Alkyl-morphinanen. Man kondensiert ein (allenfalls substituiertes) Phenylacetyl-säurehalogenid mit 1-Alkylamino-2-(cyclohexen-1'-yl)-äthan, zyklisiert das entstandene Amid zum entsprechenden 1-Benzyliden-2-alkyl-octahydroisochinolin und hydriert dieses katalytisch.

5. Farbstoffzwischenprodukte

Sandoz AG., Basel:

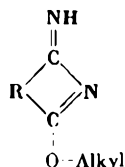
HP 290293 (50). 1,4-Di-(2',4',6'-trimethyl-phenylamino)-anthrachinondisulfonsäurechlorid. Behandlung von 1,4-Di-(2',4',6'-trimethyl-phenylamino)-anthrachinon mit Chlorsulfonsäure.

Petrocarbon Limited, London:

HP 291500 (P 49). 3,8- und 3,10-Di-(o-carboxy-benzoyl)-pyren; Zwischenprodukt für die Herstellung von Küpenfarbstoffen. Man erhitzt Pyren mit mindestens 2 Mol Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 50–100°C.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

HP 291803 (P 49). Verbindungen der Formel



worin R einen Aryl- oder heterozyklischen Rest bedeutet; Zwischenprodukte der Phthalocyaninsynthese. Man behandelt Aryl- oder heterozyklische o-Dinitrile mit einem Alkalialkoholat.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 292080 (51). Dilactam der 4,4'-Diamino-diphenyl-3,3'-diglykolsäure. Behandlung eines 4,4'-Di-halogenacetyl-amino-3,3'-dialkoxy-diphenyl in einem indifferenten Verdünnungsmittel bei erhöhter Temperatur mit einem Metallhalogenid (AlCl₃).

6. Verschiedenes

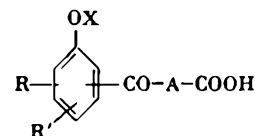
Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 287557 (50). 4-Amino-2-methoxy-zimtsäure. Man setzt diazotiertes 4-Nitro-2-methoxy-anilin in Gegenwart eines Cuprihalogenids mit Acrylsäure um und reduziert die Nitrogruppe.

HP 288426 (50). 2-(1'-Cyclohexenyl)-propan-diol-(1,3); Zwischenprodukt zur Herstellung von Mitteln mit eurareähnlicher Wirkung. Reduktion von Cyclohexenyl-malonsäure, -malonsäureestern, -malonsäuredithioestern, -malonaldehyd oder -malonaldehydestern.

G. D. Searle & Co., Skokie (USA):

HP 289603 (P 49). Durch einen Cycloalkylbenzoylrest substituierte aliphatische Carbonsäuren der Formel



worin R einen Cycloalkylrest, X Wasserstoff oder einen Alkylrest, R' einen Alkyl- oder Alkoxyrest und A einen Alkylrest bedeutet. Umsetzung von Cycloalkylphenyl-alkyläthern mit Dicarbonsäuren H₂OC-A-COOH in Gegenwart von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG. (Gampel), Basel:

HP 289983 (P 48). Lactid der Milchsäure. Man spaltet einen Diester des 2,5-Dioxy-hexin-3 mittels Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators zum Diester des Milchsäureanhydrids, hydrolysiert diesen und kondensiert das Hydrolysenprodukt zum Lactid.

Ilaco Gesellschaft AG., Gmündingen:

HP 290291 (49). 1-(γ-Carboxomethoxy-propyl)-6-methoxy-tetralon-(2); Zwischenprodukt für Östron. Alkylierung von 6-Methoxy-tetralon-(2) mittels 1-Halogen-3-carboxomethoxy-propan.

American Cyanamid Company, New York:

HP 291193 (P 50). Malodinitril. Man erhitzt Acetonitril zusammen mit Halogencyan auf mindestens 600°C.

HP 291001 (P 49). 3-Chlor-2-methyl-butyronitril. Man läßt Chlorcyan in Gegenwart eines Nitrokörpers als Katalysator auf Buten-(2) einwirken.

Glaxo Laboratories Limited, Greenford (Großbritannien):

HP 291196 (P 49). 3,5-Dijod-4-(4'-oxy-phenoxy)-phenylalanin und seine Ester; Zwischenprodukte für die Herstellung von Thyroxin. Durch Tetrazotierung der entsprechenden 3,5-Diamino-Verbindungen und Zersetzung der Tetrazoverbindungen mit einer wässrigen Lösung eines Alkalijodides in Gegenwart eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels, in welchem die Dijodverbindungen löslich sind.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 291809 (49). N,N,N',N',3-Pentamethyl-N,N'-diäthyl-3-azapentan-1,5-diammoniumhydroxyd. Man behandelt ein entsprechendes Diammoniumsalz z. B. mit Silberhydroxyd oder einem Anionenaustauscher.

The Distillers Company Limited, Edinburgh:

HP 291810 (50). Hydrochinon. Zerlegung von p-Diisopropylbenzol-dihydroperoxyd mit verdünnter Mineralsäure.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag:

HP 292072 (49). Anreicherung der trans-Verbindung ausgehend von Gemischen von cis- und trans-Isomeren, indem man die Gemische mit Harnstoff behandelt, wobei hauptsächlich die trans-Isomeren mit dem Harnstoff Molekülverbindungen bilden.

W. HEMMELER