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)
Dr. E. Stirnemann, Basel
Dr. P. Urech, Neuhausen



VOL. 8 · 1954

VERLAG SCHWEIZERISCHER CHEMIKER-VERBAND

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

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
Aebi H.: Der Energiehaushalt der Zellen	1	10
Bäumler J.: Die Biosynthese der Purine	10	236
Brandenberger E.: Die Beziehungen der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt zur chemischen Industrie	5	105
Dahn H.: Räumliche Probleme in der organischen Chemie	2	25
Deuel H. / Solms J. / Neukom H.: Carubin und Guaran	3	64
Droscha H.: Dechema-Institut für chemische Apparate- und Stoffkunde	2	49
Epprecht W.: Die Methodik der qualitativen Röntgenanalyse	7	165
Florey K.: Hydroxylierungen von Steroiden durch biologische Methoden	4	81
Frey K.: Äthoxylinharze als Gießharze und Bindemittel für Metalle	1	1
Goldschmidt B.: Le rôle de l'industrie chimique dans le développement de l'énergie atomique	12	269
Grob C.A.: Entwicklung der chemischen Formelsprache	6	137
Gysin H.: Über einige neue Insektizide	9 10	205 221
Hecker E.: Auswahl von Lösungsmittelsystemen zur multiplikativen Verteilung	10	229
Holdro Th.: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen als neue Bausteine für die Synthese von Farbstoffen	3	57
Imhof Ch.: Automatische Steuerung für Dosieranlagen	4	87
Jakob R.H.: Eine verbesserte Vorrichtung zur Regelung der Rücklaufverhältnisse bei Rektifikationskolonnen	8	195
Keller A.: Fortschritte der Metallurgie der Eisenwerkstoffe	11 12	245 271
Kretchmar G. / Pictet J.: Sur la distillation moléculaire fractionnée de différentes essences de vétiver	5	123
Kuhn W. / Baertschi P. / Thürkauf M.: Stofftrennung in Präzisions-Destillationskolonnen	5 6	109 145
List H.: Probleme der Misch- und Knettechnik	5	129
Masson R.: Steinzeug und Temperaturwechselbeständigkeit	1	7
Naves Y.-R.: Nouveaux progrès dans la chimie et l'industrie des parfums synthétiques	7 8	175 189
Rein E.: Viskositätssteuerungen	9	210
Wenzl H.F.J.: Entwicklung und Stand der chemischen Holzforschung	2	31

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

Autoren von Originalarbeiten, Mitteilungen (M), Versammlungsreferaten (V) und von besprochenen Büchern (B)

A

Aebi H. 10
Alexander L.E. B 215
Anderson L.C. B 53
Atakan K. V 93
Awe, B 99

B

Bachmann W. E. B 53
Baertschi P. 109, 145
Bailleul G. B 54
Barth W. V 97
Bates R.G. V 95
Bäumler J. 236
Bayer O. B 200
Begemann F. V 259
Berger F. B 214
Better E.J. B 214
Bäsch H. M 17
Bieler A. V 159, 197, 198, 199, 200, 241, 286
Billet F. B 74
Biltz H. B 75
Bird R.B. B 214
Blaser B. V 198
Blatter F. V 261
Blom A.V. B 203
Blücher H. B 181
Blumer M.E. M 17
Bode H. B 74
Bodendorf K. B 135
Bondorff K.A. V 241
Bonnet J. V 93
Bourne G.H. B 76 160
Bovet Th. B 75, M 18
Brandenberger E. 105
Brandenberger H. V 262
Brandenberger R. V 262
Bratzler K. B 54
Brauer E.G. B 216
Bretschneider H. B 100, 288
Breusch F.L. B 218
Brewer W.L. B 160
Briggs W.S. V 264
Brügel W. B 290
Brunisholz G. V 92
Brunner R. V 265
Bühler H.H. V 95
Buser W. V 95, 259, 260

C

Clusius K. V 95, 96
Corley H.M. B 289
Cornaz J. V 241
Curtiss C.F. B 214

D

Dahn H. 25, V 261
Davidsohn A. B 214
Davidsohn J. B 214
Deuel H. 64, V 241
Dobriner K. B 52
Dodd R.E. B 134
Droscha H. 49
Dufraisse C. V 199
Dünkelberg E.A. M 91, 156

E

Eberius E. B 201
Ebert A. M 17, V 284
Epprecht W. 165
Erb K. B 217
Erdtman H. V 198
Ernst A. B 181
Evans R.M. B 160
Ewald H. B 75
Eyring H. B 242

F

Feitknecht W. V 95, 260, 261
Ferrero A. M 133
Feurer M. V 264
Fieser L.F. B 242
Fieser Mary, B 242
Finkelnburg W. B 216
Fischbeck K. B 20
Fischer, B 99
Fischer W. B 75
Flatt R. V 93
Florey K. 81
Fodor G. V 94, 179
Foerst W. B 180
Fouchier J. B 74
Frebichs, B 99
Frey K. I
Friedrichs F. B 181
Friess S.L. B 19
Fuchs O. V 265
Fuson R.C. B 200

G

Gábor V. V 265
Gattermann L. B 74
Geiger A. M 158
Geilmann W. B 201
Gisiger L. V 241
Goldman F.H. B 77
Goldschmidt B. 269, V 284
Graf P. V 95, 260
Greenberg L. B 215
Greenstein J.P. B 214, 288
Grob C.A. 137
Grob K. B 202
Gübeli O. V 94, 241
Gunten, H.R. von, V 259
Günthard H.H. V 199, 264
Gysin H. 205, 221

H

Haase L.-W. B 78
Haddow A. B 214
Hanson W.T. B 160
Harley J.H. B 181
Harris J.C. B 99
Harris R.S. B 288
Hartmann H. B 218
Hartmann L. V 95
Haury H. B 135
Häusermann J. M 158
Hecker E. 229
Heer J. V 263
Heilbronner E. V 97
Heilmeyer L. B 215
Heinemann H. V 264
Hensel H.R. B 242
Herbert W. B 54
Hess M. B 216
Hevesy, G. von, V 200
Hieber W. V 94
Hildesheimer A. B 53
Hintenberger H. B 75
Hirschfelder J.O. B 214
Hoegger E.F. V 261
Hoffmann K. V 263
Hofmann A. V 264, 265
Hofmann K. B 74
Holdro Th. 57
Hollemann A.F. B 203
Holmes H.L. B 217
Hopff H. 255, V 50
Hoppe W. V 261
Houtermans F.G. V 259
Huber W. B 77
Hückel W. B 76, 242
Huisgen R. V 18
Hürzeler H. V 95
Husmann W. B 216
Huttenlocher H. B 286

I

Imhof Ch. 87
Iselin B. V 264

J

Jacobs M.B. B 77
Jakob R.H. 195
Johnson F.H. B 242
Jones R.N. B 52, V 199
Jordan T.E. B 201
Jost W. B 201

K

Kalauch C. B 181
Karagounis G. V 94
Karrer P. B 98
Kassatkin A.G. B 289
Katzenellenbogen E.R. B 52
Keller A. 245, 271
Kergl E. B 135
Kidder G.W. B 76, 160
Kirk R.E. B 99, 289
Kirschmann K. B 20
Klemm W. B 75, 201; V 98
Klug H.P. B 215
Knoblauch H. B 202
Koedke K. B 135
Kofler Adelheid, B 201
Kofler L. B 201
Koglin W. B 290
Kollonitsch J. V 265
Kovács Ö. V 94, 179
Kretchmar C. 123
Kuhn A. B 77
Kuhn R. B 242
Kuhn W. 109, 145
Kuprianoff J. B 160
Kuss E. V 159

L

Lawendel J.S. V 261
Lester D. B 215
Leupold E. B 101
Libby W.F. V 199
Linder A. B 100
Lindner K. B 203
Lingane J.J. B 54
Lipp W. B 287
List H. 129
Lottermoser A. B 181
Lüde R. B 215
Ludwig H. B 74
Lüssi H. 255
Lüthi U. V 96

M

Machu W. B 287
Manske R.H.F. B 217
Mark H. B 287
Martin A.J.P. V 72
Masson R. 7
Matz W. B 100, 215
Mees C.E.K. B 287
Menzi K. M 17
Meshobian R.B. B 216
Meyer K.H. B 287
Michod J. V 92
Mienes K. B 101
Mills G.A. V 264
Morani V. V 241
Müller E. B 74, 134

N

Naves Y.-R. 175, 189
Neukom H. 64
Neumann L. B 181

O

Othmer D.F. B 99, 289

P

Patterson A.M. B 181
Payne H.F. B 180
Pepinsky R. B 286
Petrzilka Th. V 264
Pictet J. 123
Pieth P. M 17
Pietsch H.E. B 98, 201, 241
Pincus G. B 202
Piret E.L. V 197
Pohl R.W. B 216
Polissar M.J. B 242
Preiswerk R. M 17
Price Ch.C. B 75
Pummerer R. B 19

R

Rabald E. B 100, 288
Ramsey N.F. B 101
Rath H. V 19
Rauen H.M. B 53
Read J. V 198
Reboux P. B 288
Rein Ed. 210

Remy H. B 75
Reppe W. B 181
Reumuth H. B 54
Reuther H. B 74
Robertson J.M. B 100
Robinson P.L. B 134
Rothlin E. B 135
Ruf R. V 97
Rutschmann J. V 264

S

Saechtling H. B 101
Salmang H. B 202
Samuelson O. B 100
Sanderson R.T. B 77
Sauer E. B 54
Schenker E. V 261
Schmid H. V 50
Schmid K. V 241
Schmidt P. V 263
Schuler L. B 203
Schwarzenbach G. V 95
Schwyzer R. V 264
Sebrell W.H. B 288
Seel F. V 71
Seyhan M. V 93
Shalit H. V 264
Sierp F. B 290
Siggia S. B 134
Snell E.E. B 77
Snyder H.R. B 200
Solms J. 64, V 259
Specht F. B 76
Stammbach K. V 94
Stamm W. B 53
Staudinger H. V 286
Stoeckhert K. B 20
Stoll A. V 264, 265
Störi M. V 94
Stuart H.A. B 20
Surrey A.R. B 200
Sury E. V 263

T

Theilheimer W. B 75, 216
Thürkauf M. 109, 145
Timmermans J. B 286
Tobolsky A.V. B 216
Tomkeieff S.I. B 217
Tóth J. V 94, 179
Turba F. B 287

U

Ulich H. B 201
Urech E. V 263

V

Vand V. B 286
Vincze I. V 94, 179
Vogel H. B 202
Vollmer W. B 54

W

Walter A.M. B 215
Walti R. M 158
Weihrich R. B 134
Weissberger A. B 19
Weisz I. V 94, 179
Wenzl H.F.J. 31
Widerley S.E. B 181
Wieland H. B 74
Wieland K. V 96
Wieland Th. V 72
Wilborn F. B 99
Wilhelm A. V 284
Winchell A.N. B 289
Winkel A. B 134
Wizinger R. V 93, 259
Wolf K.L. B 76
Wunderly Ch. V 52

Z

Zeerleder, A. von, V 241
Ziegler E. M 90
Zimmermann M. B 160
Zollinger H. V 73, 262
Zwiauer-Burbes, B 101

Sachverzeichnis / Table des matières

B = Buchbesprechungen / C = Chronik / M = Mitteilungen / N = Informationen / S = Standesfragen / V = Vortragsreferate

Titel ohne Bemerkung weisen auf Originalarbeiten

A

Absorptionsspektren, Über – von Ferrikomplexen mit Carbonsäuren, V 97
Abwässer, Die gewerblichen und industriellen –, B 290
Abwasser- und Schlammuntersuchung; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-–, B 78
Achema, N 204
Achema-Jahrbuch 1953/55, N 80
Acidity Constants, Determination of Thermodynamic –, V 95
Acta Phytotherapeutica, N 80
Acylierungsmittel, Aktivierte Carbonsäureester als –, V 264
Adreßbuch deutscher Chemiker, B 54
Adsorption, Zur – und Desorption von Radon an Aktivkohle, V 94
Ähnlichkeitsgrundsatzes, Anwendung des – in der Verfahrenstechnik, B 215
Aktive Kohle und ihre industrielle Verwertung, B 54
aktivierte Ester von Carbonsäuren, Über –, V 264
Aktivkohle, Zur Adsorption und Desorption von Radon an –, V 94
Alchemy and Alchemists, V 198
Aldehyde (Bd. VII, Teil 1, der: Methoden der organischen Chemie), B 200
Alkaloids, The –, Vol. IV, B 217
Alkaloid, Über ein neues – vom Typus der Mutterkornalkaloide, V 265
Amalgamchemie, Ausgewählte Reaktionen aus der – und deren technische Anwendung, V 159
Aminosäuren, Neue Derivate von –, V 72
Analyse der Metalle, 2. Bd. B 77
Analyse, Die chemische – in der Stahlindustrie, B 134
Analysen, Photometrische Metall- und Wasser-–, B 160
Analyse, Quantitative anorganische – in der Technik, B 76
Analysis, Instrumental –, B 181
Analysis, Quantitative Organic – via Functional Groups, B 134
Analytical Chemistry, Ion Exchangers in –, B 100
Analytische Methoden (Bd. II der: Methoden der organischen Chemie), B 134
anorganische Analyse, Quantitative – in der Technik, B 76
Anorganische Chemie, B 201
anorganische Chemie, Experimentelle Einführung in die –, B 75
anorganischen Chemie, Handbuch der präparativen –, 7./8./9. Lfg. B 216
anorganischen Festkörperverbindungen, Ionenaustauschreaktionen in –, V 260
anorganischen Stickstoffchemie, Neue Ergebnisse der –, V 71
anorganischer Stoffe, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse –, B 201
Anorganischer Teil (Bd. 1 der: Vorlesungen über Pharmazeutische Chemie und Arzneimittelsynthese für Studierende und Apotheker), B 76
Anstrichmängel und Anstrichschäden, ihre Ursache und Verhütung, B 216
Anstrichwissenschaft, Grundlagen der –, B 203
Antibiotika-Fibel, B 215
Apparatebau und chemische Technik, Dechema-Monographien, Bd. 23, B 290
Apparate- und Stoffkunde, Dechema-Institut für chemische –, 49
Apparatewesens, 6 Vorträge über Entwicklung des chemischen –, Dechema-Monographien, Bd. 22, B 288
Applied Chemistry, Reports on the Progress of –, Vol. XXXVIII, B 217
Appretur- und Faseranalyse, Reaktionsweise und Erkennung von Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen im Rahmen der –, V 19
Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz in der chemischen Industrie, B 217
aromatische Kohlenwasserstoffe, Polyzyklische – und Heterozyklen als neue Bausteine für die Synthese von Farbstoffen, 57
Äthoxylinharze als Gießharze und Bindemittel für Metalle, 1
Äthylenazofarbstoffe, Zur Kenntnis der –, V 93
Atom Chemistry, The Hot – of Radiocarbon ^{14}C, V 199
atomique, Le rôle de l'industrie chimique dans le développement de l'énergie –, 269
Atomphysik, Einführung in die –, B 216
Atomphysik, Optik und (3. Bd. der: Einführung in die Physik), B 216

Ausbildung des Chemikers am Technikum Winterthur, M 158
Auskunftsbuch für die chemische Industrie, B 181
Ausstellungstagung für Labor-, Meß- und Regeltechnik in Philadelphia, N 24
Auswerten, Planen und – von Versuchen, B 100
Azokupplung, Die Bedeutung des Reaktionsmediums für Theorie und Technologie der –, V 262
Azokupplung, Kinetik und Mechanismus der –, V 73

B

Baertschi P. V 92
Basler Chemische Gesellschaft, V 73
Berner Chemische Gesellschaft, V 52
Bertschinger R. † C 258
Betriebsanalysen (2. Bd. der: Analyse der Metalle), B 77
Bindemittel für Metalle, Äthoxylinharze als Gießharze und –, 1
Bindung, Theorie der chemischen – auf quantenmechanischer Grundlage, B 218
Biochemical Preparations, B 77
Biochemie, II./III./IV. Teil, B 242
Biochemistry and Physiology of Nutrition, Vol. I, B 76; Vol. II, B 160
Biochemistry of Cancer, B 288
Biologie und Wirkung der Fermente, B 53
biologische Methoden, Hydroxylierungen von Steroiden durch –, 81
Biology, The Kinetic Basis of Molecular –, B 242
Biosynthese, Die – der Purine, 236
Bleiisotopen, Bestimmung extremer Th/U-Verhältnisse durch Aktivitätsvergleich radioaktiver –, V 259
Blutchemismus, Die Bedeutung des –, B 101
Bor; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: –, B 241
Born M. C 283
Bothe W. C 283
Brandenberger J. E. C 214
Briner E. C 89
Brunisholz G. V 92
Bücherbesprechungen, B 19, 52, 74, 98, 134, 160, 180, 200, 214, 241, 286
Bücher, Weitere eingegangene –, B 20, 54, 78, 101, 135, 160, 182, 203, 218, 242, 291
Bunsengesellschaft, Deutsche – für Physikalische Chemie, C 156
Burri C. C 70

C

Cancer, Biochemistry of –, B 288
Cancer Research, Advances in –, Vol. 2, B 214
Carbonsäuren, Über Absorptionsspektren von Ferrikomplexen mit –, V 97
Carbonsäuren, Über aktivierte Ester von –, V 264
Carubin und Guaran, 64
^{13}C, Reindarstellung von – im Trennrohr, V 95
^{14}C, The Hot Atom Chemistry of Radiocarbon –, V 199
Chemical Dictionary / Dictionnaire de Chimie / Fachwörterbuch für Chemie, B 74
Chemical Methods in Industrial Hygiene, B 77
Chemical Technology, Encyclopedia of –, Vol. 11, B 99; Vol. 12, B 289
Chemiefaser-Kongreß, Internationaler – in Paris, N 104
Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation für –, N 204
Chemie, Kurzes Handbuch der –, B 290
Chemie, Lehrbuch der – für Pharmazeuten, Lebensmittel-Chemiker, Mediziner und Biologen, Lfg. 4, B 99
Chemie, Lehrbuch der gesamten –, B 218
Chemie, Repetitorium der –, Teil I, B 75
Chemie und Grenzgebiete, Katalog des Verlags Chemie, Weinheim, N 204
Chemie und Stammesgeschichte der Nadelhölzer, V 198
Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der –, C 156, V 19
Chemiker, Der – und seine Welt, M 17
Chemiker-Kammer, Schweizerische –, M 16, 71, 133, 196, 258, 283
Chemiker-Register, Schweizerisches –, M 16, 71, 133, 196, 258, 283
Chemikers, Ausbildung des – am Technikum Winterthur, M 158
Chemiker-Verband, s. Schweizerischer –
Chemische Gesellschaft, Schweizerische –, C 89, 258; N 24; V 92, 179, 259
Chemische Gesellschaft Zürich, N 24; V 18, 51, 71, 97, 159, 198, 286
chemische Industrie, Auskunftsbuch für die –, B 181
chemische Industrie der Schweiz, Die – und ihre Nebenprodukte, Bd. II: Produkten- und Lieferantenverzeichnis, B 160
chemische Industrie, Schweizerische –, s. Wirtschaft
Chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für –, V 284
chemischen Apparatewesens, Liste der Dissertationen auf dem Gebiete des – u. ä. N 80
chemischen Bindung, Theorie der – auf quantenmechanischer Grundlage, B 218
chemischen Formelsprache, Entwicklung der –, 137
chemischen Industrie, Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz in der –, B 217
chemischen Industrie, Die Beziehungen der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt zur –, 105
Chemisches Praktikum für Mediziner, B 74
Chemisches Rechnen für Laboranten, B 77
Chemisches Zentralblatt, C 70, 196
chemische Technik, Apparatebau und –, Dechema-Monographien, Bd. 23, B 290
Chemistry, Introduction to –, B 77
Chromatographie, Kontinuierliche Papier-–, V 259
Chromatographische Methoden in der Protein-Chemie, B 287
Chronik, C 16, 50, 70, 89, 156, 178, 196, 214, 241, 258, 283
Claisen-Umlagerung, Untersuchung der – mit radioaktivem Kohlenstoff, V 51
Coating Technology, Organic –, Vol. I, B 180
Color Photography, Principles of –, B 160
Commercial Chemical Development, Successful –, B 289
composés organiques cristallisés, Les constantes physiques des –, B 286
Compton K. T. † C 241
constantes physiques, Les – des composés cristallisés, B 286
Corrigenda, 56, 220
Cosmetic Materials, Handbook of –, B 215
Crushing Operations, V 197
Crystals, Organic – and Molecules, B 100
Current Chemical Papers, N 80
Cyanessigsäurehydrazid als Ausgangsstoff zum Aufbau von Stickstoff-Heterozyklen, V 263

D

Debye P. J. W. C 156
Debye, The Collected Papers of Peter J. W. –, B 202
Dechema-Erfahrungsaustausch, B 19, 20, 202, 288
Dechema-Institut für chemische Apparate- und Stoffkunde, 49
Dechema-Kolloquium, N 24
Dechema, Korrosionstagung in Frankfurt, N 164
Dechema, Liste der Dissertationen auf dem Gebiet des chemischen Apparatewesens u. ä. N 80
Dechema-Monographien, Bd. 22, B 288; Bd. 23, B 290
Dechema-Tätigkeitsbericht 1953, C 196
Dechema-Werkstoff-Tabelle, 2. Lfg. B 100, 3. Lfg. B 288
Derivate, Über zentralerregende Piperidin-–, V 263
Derivate von Aminosäuren, Neue –, V 72
Desorption, Zur Adsorption und – von Radon an Aktivkohle, V 94
Destillationskolonnen, Stofftrennung in Präzisions-–, 109, 145
Detergency Evaluation and Testing, B 99
Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, C 156
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, B 78
deutscher Chemiker, Adreßbuch –, B 54
Diazoessigesters, Zur Struktur des –, V 96
Dictionary for Chemists, A French-English –, B 181
Dictionnaire de Chimie / Fachwörterbuch für Chemie / Chemical Dictionary, B 74
Diels O. † C 89
Diffraction Procedures, X-Ray –, B 215
Dihydrolysergsäuren, Über die Stereochimie der Lysergsäuren und –, V 264
Dimensionen, Die Welt der ungewohnten –, B 53
Dissoziation, Thermische – von Molekeln der Formeln MX_2, MX_3 und MX_4, V 96
distillation, Etablissement des trajetoires de – dans le système quaternaire HNO_3–H_3PO_4–$Ca(NO_3)_2$–H_2O, V 93
distillation moleculaire fractionnée, Sur la – de différentes essences de vétiver, 123; Corrigendum, 220
dosage du fluor, Sur le –, V 92

Dosieranlagen, Automatische Steuerung für –, 87

Drogenkunde, Handbuch der –, Bd. 4, B 214

Druckwerten, Umrechnung von – in verschiedene Maße, B 20

E

Eggert J. C 258

Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Die Beziehungen der – zur chemischen Industrie, 105

Eidgenössische Technische Hochschule, V 197

– Jubiläumsspende 1955, N 104

– Photographisches Institut –, C 71, N 136, 164, 268

– Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender an der –, N 268, V 200

– Vortragstagung «Kautschuk» in der –, N 80

Einheitsverfahren, Deutsche – zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, B 78

Einschlußverbindungen von Nitrophenolen in Zinkhydroxyd, V 261

Einstein A. C 89

Eisenstoffwechsel im tierischen Organismus, V 200

Eisenwerkstoffe, Fortschritte der Metallurgie der –, 245, 271

Electroanalytical Chemistry, B 54

Elektrochemisches Praktikum, B 74

Elektrophorese, Über neue Ergebnisse mit Papier–, V 52

Elemente der Meß- und Regelapparate, B 19

Elements, A New Periodic Table of the –, B 217

EMPA, Die Beziehungen der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (–) zur chemischen Industrie, 105

Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 11, B 99; Vol. 12, B 289

énergie atomique, Le rôle de l'industrie chimique dans le développement de l'–, 269

Energiehaushalt, Der – der Zellen, 10; Corrigendum, 56

Erdalakaliborohydride, Die – und ihre Anwendungen in organischen Synthesen, V 265

Erdöl-Weltkongreß, Vierter – in Rom, N 292

Erfahrungsaustausch, Dechema–, B 19, 20, 202, 288

Erfinderschutz, M 50, 90

Erzlagerstättenkunde, Mineral- und –, B 286

essences de vétiver, Sur la distillation moléculaire fractionnée de différentes –, 123; Corrigendum, 220

Eugster Ch. V 92

Experientia, decimo suo anno, B 181

Experimental Inorganic Chemistry, B 134

Extraktion, Flüssig-Flüssig–, B 202

F

Fachwörterbuch für Chemie / Dictionnaire de Chimie / Chemical Dictionary, B 74

Farbstoffen, Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bei Methin–, V 259

Farbstoffen, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen als neue Bausteine für die Synthese von –, 57

Faseranalyse, Reaktionsweise und Erkennung von Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen im Rahmen der Appretur- und – V 19

Faser, Von der Naturfaser zur vollsynthetischen –, V 50

Fermente, Biologie und Wirkung der –, B 53

Ferrikomplexen, Über Absorptionsspektren von – mit Carbonsäuren, V 97

feste Kohlensäure, Die – (Trockeneis), B 160

Festkörperverbindungen, Ionenaustauschreaktionen in anorganischen –, V 260

Fettchemie, Neuere technologische Entwicklung in der –, V 198

Fetten, Die Gewinnung von – und fetten Ölen, B 215

Filme; Chemische Textilfasern, – und Folien, 8. Lfg. B 19

(Karl-) Fischer-Lösung, Wasserbestimmung mit –, B 201

Fluidisation, Phénomènes de –, B 288

Fluoro- und Oxokomplexe, Neue –, V 98

fluor, Sur le dosage du –, V 92

Flüssig-Flüssig-Extraktion, B 202

Flüssigkeits-Chromatographie, Gas–, V 72

Folien; Chemische Textilfasern, Filme und –, 8. Lfg. B 19

Formelsprache, Entwicklung der chemischen –, 137

Forster H. C 70

G

Galaktomannan, 64

Galvanotechnik, Moderne –, B 287

Gases and Liquides, Molecular Theory of –, B 214

Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, V 72

Gegenstromverteilung, B 53

Geistlich E. † C 258

Gerbereichemie und Ledertechnik, Kongreß für – in Wien, N 164

Gesundheitsschutz, Arbeitssicherheit und – in der chemischen Industrie, B 217

Gießharze, Äthoxylinharze als – und Bindemittel für Metalle, 1

Giftkommission, Interkantonale –, C 50

Glas, Das – im chemischen Laboratorium, B 181

Glutaminsäure, B 135

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, B 98, 201, 241; N 24

(Robert-) Gnehm-Stiftung, V 197, 198

Gold; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: –, B 241

Grenzflächenaktive Stoffe, Diskussionstagung in Ludwigshafen am Rhein, C 283

Guaran, Carubin und –, 64

Guyer A. C 156

H

Hahn O. C 89, 241

Haller R. C 156, † C 214

Handbuch der Chemie, Kurzes –, B 290

Harnsäure-Abbau, Isotopenversuche über den –, V 262

Hartmann, Max–-Preis, V 92

Harvey Lectures, The –, Series 48, B 135

Heilbronner E. C 258, V 92

Heilmitteln, Die zentralnervösen Wirkungen von –, B 135

Herbae (Bd. 4 des: Handbuchs der Drogenkunde), B 214

Herzog E. † C 89

Heterocyclic Compounds, The Chemistry of –, Vol. VI, Part I, B 74

Heterozyklen, Cyanessigsäurehydrazid als Ausgangsstoff zum Aufbau von Stickstoff–, V 263

Heterozyklen, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und – als neue Bausteine für die Synthese von Farbstoffen, 57

Histochemische Methoden, Lfg. I/II, B 287

Hochpolymeren, Die Physik der –, Bd. II, B 20

Hochschul- und Forschungsfilm, Schweizerische Gemeinschaft für den –, C 71

Holzforschung, Entwicklung und Stand der chemischen –, 31

Hormone Research, Recent Progress in –, Vol. 9, B 202

Houben-Weyl, s. Methoden der organischen Chemie, B 134, 200

Hydroxylierungen von Steroiden durch biologische Methoden, 81

Hygiene, Chemical Methods in Industrial –, B 77

I

Ibl N. C 258

Imidazole and Its Derivatives, Part I, B 74

Industrial Chemical Reactors, Applications of Reaction Kinetics to the Design of –, V 197

Industrial Hygiene, Chemical Methods in –, B 77

Industrie, Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz in der chemischen –, B 217

Industrie, Auskunftsbuch für die chemische –, B 181

industrie chimique, Le rôle de l'– dans le développement de l'énergie atomique, 269

Industrie der Schweiz, Die chemische – und ihre Nebenprodukte, Bd. II: Produkten- und Lieferantenverzeichnis, B 160

Industrie, Die Beziehungen der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt zur chemischen –, 105

industrielle Chemie, Internationaler Kongreß für – in Brüssel, N 104

Industrie, Schweizerische chemische –, s. Wirtschaft

Industrie, Schweizerische Gesellschaft für Chemische –, V 284

Informationen, N 24, 80, 104, 136, 164, 188, 204, 220, 268, 292

Infrared Absorption Spectra of Steroids, B 52

Infrared Spectra of Complex Molecules, V 199

Inorganic Chemistry, Experimental –, B 134

Insektizide, Über einige neue –, 205, 221

Institute of Metals, The –, London, N 204, V 241

Instrumental Analysis, B 181

Ionenaustauscher, M 196, 240, 258

Ionenaustauschreaktionen in anorganischen Festkörperverbindungen, V 260

Ion Exchangers in Analytical Chemistry, B 100

Isotopen, Bestimmung extremer Th/U-Verhältnisse durch Aktivitätsvergleich radioaktiver Blei-–, V 259

Isotopenversuche über den Harnsäure-Abbau, V 262

Isotope, Radioaktive – in Chemie und Biochemie, C 71

J

Journées Techniques, Les – de Paris, N 220

K

Kali-Institut, Internationales –, V 241

Kantons- und Stadtchemiker der Schweiz, Verband der –, C 50

KARRER P. C 156

Katalysators, Kohlenwasserstoffreaktionen mittels eines bifunktionellen –, V 264

Kautschukindustrie, Handbuch der Internationalen –, B 203

Kautschuktagung in München, N 164

«Kautschuk», Vortragstagung in der ETH, N 80

Keramik, Die physikalischen und chemischen Grundlagen der –, B 202

Kinetic Basis, The – of Molecular Biology, B 242

Kinetik und Mechanismus der Azokupplung, V 73

Knettechnik, Probleme der Misch- und –, 129

Kohlensäure, Die feste – (Trockeneis), B 160

Kohlenstoff, Untersuchung der CLAISEN-Umlagerung mit radioaktivem –, V 51

Kohlenwasserstoffe, Polyzyklische aromatische – und Heterozyklen als neue Bausteine für die Synthese von Farbstoffen, 57

Kohlenwasserstoffreaktionen mittels eines bifunktionellen Katalysators, V 264

KOHLRAUSCH K. W. F. † C 16

Kolloidchemie, Kurze Einführung in die –, B 181

Kolloidchemisches Praktikum, B 54

Kolloidchemisches Taschenbuch, B 77

Komitee für Chemie, Schweizerisches –, V 92

Komplexen, Die Stabilität von – der seltenen Erdmetalle, V 97

Konkurrenzklausel, M 50, 90

Korrosionstagung der Dechema in Frankfurt, N 164

Kristallisation, Die – in der Verfahrenstechnik (2. Bd. der: Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen), B 100

KÜNG A. † C 89

Kunststoff-Bestimmungstafel, B 101

Kunststoffe in Amerika, B 101

Kunststoff-Lexikon, B 20

L

Laboranten, Chemisches Rechnen für –, B 77

Laboratorium, Das Glas im chemischen –, B 181

Laboratoriumspraxis, Anleitungen für die chemische –, Bd. VI, B 53

Laboratory, A Manual for the Organic Chemistry –, B 53

Labor-, Meß- und Regeltechnik, Internationale Ausstellungstagung für – in Philadelphia, N 24

Lacke, Physikalische und technologische Prüfverfahren für – und ihre Rohstoffe, Bde. I/II, B 99

Ledertechnik, Kongreß für Gerbereitechnik und – in Wien, N 164

Löslichkeitsprodukte, Die – von Nickel- und Kobalthydroxyden, V 95

Lösungen, Das Makromolekül in –, B 20

Lösungsmittelsystemen, Auswahl von – zur multiplikativen Verteilung, 229

Lysergsäuren, Über die Stereochimie der – und Dihydrolysergsäuren, V 264

M

MAAG R. C 16

Makromolekulare Chemie, B 287

Makromolekulare Chemie, Symposium über – in Mailand und Turin, N 164, 220

Makromolekül, Das – in Lösungen, B 20

Manganit- und Manganoxydpräparaten, Der SZILARD-CHALMERS-Effekt an einigen –, V 95

Massenspektroskopie, Methoden und Anwendungen der –, B 75

Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Die Beziehungen der Eidgenössischen – zur chemischen Industrie, 105

Mediziner, Chemisches Praktikum für –, B 74

MEIER R. C 16

Mesomeriehinderung, Sterische – in mittleren Ringen, V 18

Meß- und Regelapparate, Elemente der –, B 19

Metalle, Analyse der –, 2. Bd. B 77

Metalle, Äthoxylinharze als Gießharze und Bindemittel für –, 1

Metall- und Wasser-Analysen, Photometrische –, B 160

Metallurgie der Eisenwerkstoffe, Fortschritte der –, 245, 271

Metals, The Institute of –, London, V 241

Methinfarbstoffen, Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bei –, V 259

Methoden der organischen Chemie, Bd. II, B 134; Bd. VII, Teil 1, B 200

MEYER K. C 16

Mikroanalyse, Bilder zur qualitativen – anorganischer Stoffe, B 201

Mikro-Methoden, Thermo-– zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, B 201

MILLIKAN R. A. C 50

Mineral- und Erzlagerstättenkunde, B 286

Misch- und Knettechnik, Probleme der –, 129

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 16, 50, 71, 89, 133, 156, 178, 196, 240, 258, 283

mittleren Ringen, Sterische Mesomeriehinderung in –, V 18

MOHLER H. C 70

Molecular Biology, The Kinetic Basis of –, B 242

Molecular Theory of Gases and Liquides, B 214

Molecules, Infrared Spectra of Complex –, V 199

Molecules, Organic Crystals and –, B 100

Molekeln, Thermische Dissoziation von – der Formeln MX_2, MX_3 und MX_4, V 96

MÜLLER FR. † C 70

multiplikativen Verteilung, Auswahl von Lösungsmittelsystemen zur –, 229

MÜNZEL K. C 156

Mutterkornalkaloide, Über ein neues Alkaloid vom Typus der –, V 265

N

Nadelhölzer, Chemie und Stammesgeschichte der –, V 198

Name Reactions in Organic Chemistry, B 200

Naturfaser, Von der – zur vollsynthetischen Faser, V 50

Naturforschende Gesellschaft, Schweizerische –, Jahresversammlung in Altdorf, N 164, V 259

Naturforschende Gesellschaft Zürich, V 50

^{15}N, Aufklärung des Mechanismus der Phenylazidbildung nach SANDMEYER mit –, V 95

Nickel- und Kobalthydroxyden, Die Löslichkeitsprodukte von –, V 95

Nitrophenolen, Einschlußverbindungen von – in Zinkhydroxyden, V 261

Nobelpreis für Chemie und Physik, C 283

Nobelpreisträger, Vierte Tagung der – in Lindau 1954, N 136, 164

Nuclear Moments, B 101

Nutrition, Biochemistry and Physiology of –, Vol. I, B 76; Vol. II, B 160

O

Optical Properties, The – of Organic Compounds, B 289

Optik und Atomphysik (3. Bd. der: Einführung in die Physik), B 216

Optische Messungen an Einschlußverbindungen von Nitrophenolen in Zinkhydroxyd, V 261

Organic Analysis, Quantitative – via Functional Groups, B 134

Organic Chemistry, B 200

Organic Chemistry Laboratory, A Manual for the –, B 53

Organic Chemistry, Name Reactions in –, B 200

Organic Chemistry, Synthetic Methods of –, Vol. 7, B 75; Vol. 8, B 216

Organic Chemistry, Technique of –, Vol. VIII, B 19

Organic Coating Technology, Vol. 1, B 180

Organic Compounds, The Optical Properties of –, B 289

Organic Compounds, Vapor Pressure of –, B 201

Organic Crystals and Molecules, B 100

Organic Peroxides, B 216

Organic Syntheses, Vol. 33, B 75

organischen Chemie, Einfache Versuche auf dem Gebiete der –, B 203

organischen Chemie, Lehrbuch der –, B 98, 242

organischen Chemie, Methoden der –, Bd. II, B 134; Bd. VII, Teil 1, B 200

organischen Chemie, Räumliche Probleme in der –, 25

organischen Chemie, Theoretische Grundlagen der –, 2. Bd. B 242
organischen Chemie, Über die Anwendung quantenmechanischer Methoden auf Probleme der –, V 97
organischen Chemikers, Die Praxis des –, B 74
organischen Synthesen, Die Erdalkaliborohydride und ihre Anwendungen in –, V 265
organischer Stoffe und Stoffgemische, Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung –, B 201
organischer Substanzen, Über eine Schmelzpunkterniedrigung – in dünnen Schichten, V 94
Organismus, Eisenstoffwechsel im tierischen –, V 200
Oxokomplexe, Neue Fluoro- und –, V 98
Oxydationsprozesse, Tagung über – in Holland, N 24

P

Papierchromatographie, Kontinuierliche –, V 259
Papierelektrophorese, Über neue Ergebnisse mit –, V 52
parfums synthétiques, Nouveaux progrès dans la chimie et l'industrie des –, 175, 189
Patente, Neue Schweizer –, 22, 55, 79, 102, 161, 183, 203, 219, 243, 266, 291
PAULI W. C 241
PAULING L. C 283
Periodic Table, A New – of the Elements, B 217
Peroxides, Organic –, B 216
PFLÜCKE M. C 70, 196
Pharmazeutische Chemie, Vorlesungen über – und Arzneimittelsynthese für Studierende und Apotheker, 1. Bd. B 76
Pharmazeutischen Chemie, Kurzes Lehrbuch der –, B 135
Phenylazidbildung, Aufklärung des Mechanismus der – nach SANDMEYER mit ^{15}N, V 95
Philosophie der Wissenschaften, Internationaler Kongreß für – in Zürich, N 164
Photographic Process, The Theroy of the –, B 287
Photographisches Institut ETH, C 71; N 136, 164, 268
Photography, Principles of Color –, B 160
Photometrische Metall- und Wasser-Analysen, B 160
physikalischen Chemie, Kurzes Lehrbuch der –, B 201
Physikalische und technologische Prüfverfahren für Lacke und ihre Rohstoffe, Bde.I/II, B 99
Physik, Die – der Hochpolymeren, Bd. II, B 20
Physik, Einführung in die –, 3. Bd. B 216
Physiology, Biochemistry and – of Nutrition, Vol. I, B 76; Vol. II, B 160
Piperidin-Derivate, Über zentralerregende –, V 263
Planen und Auswerten von Versuchen, B 100
Plastics Laboratory Reports der Princeton University, N 204; 255
POHL R.W. C 241
Polarografia, Centro di – del Consiglio Nazionale delle Ricerche, Sommerkurse in Brixen, N 188
Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen, Reaktionsweise und Erkennung von – im Rahmen der Appretur- und Faseranalyse, V 19
Polyvinylpyrrolidin, B 181
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen als neue Bausteine für die Synthese von Farbstoffen, 57
präparativen anorganischen Chemie, Handbuch der –, 7.–9.Lfg. B 216
Princeton University, Plastics Laboratory Technical Reports –, N 204; 255
Protein-Chemie, Chromatographische Methoden in der –, B 287
protéines, Les –, B 53
Purine, Die Biosynthese der –, 236

Q

qualitativen Mikroanalyse, Bilder zur – anorganischer Stoffe, B 201
qualitativen Röntgenanalysis, Die Methodik der –, 165
quantenmechanischer Grundlage, Theorie der chemischen Bindung auf –, B 218
quantenmechanischer Methoden, Über die Anwendung – auf Probleme der organischen Chemie, V 97
Quantitative anorganische Analyse in der Technik, B 76
Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, B 134

R

Radioaktive Isotope in Chemie und Biochemie, C 71
radioaktivem Kohlenstoff, Untersuchung der CLAISEN-Umlagerung mit –, V 51
radioaktiver Bleiisotopen, Bestimmung extremer Th/U-Verhältnisse durch Aktivitätsvergleich –, V 259
Radiocarbon ^{14}C, The Hot Atom Chemistry of –, V 199
Radon, Zur Adsorption und Desorption von – an Aktivkohle, V 94
Räumliche Probleme in der organischen Chemie, 25
Reaction Kinetics, Application of – to the Design of Industrial Chemical Reactors, V 197
Reactions, Investigation of Rates and Mechanisms of –, B 19
Reaktionen, Ausgewählte – aus der Amalgamchemie und deren technische Anwendung, V 159
Reaktionsmediums, Die Bedeutung des – für Theorie und Technologie der Azokupplung, V 262
Reaktionsweise und Erkennung von Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen im Rahmen der Appretur- und Faseranalyse, V 19
Rechnen, Chemisches – für Laboranten, B 77
Reduktone, Neue –, V 261
Regelapparate, Elemente der Meß- und –, B 19
Rektifikationskolonnen, Eine verbesserte Vorrichtung des Rücklaufverhältnisses bei –, 195
Repetitorium der Chemie, Teil I, B 75
Rezeptur, Moderne – für Ordination und Praxis, B 101
ROBERT-GNEHM-Stiftung, V 197, 198
Röntgenanalyse, Die Methodik der qualitativen –, 165
Rubber Technology Conference, International –, London, N 80
rubrènes, Les –, V 199
Rücklaufverhaltnisses, Eine verbesserte Vorrichtung zur Regelung des – bei Rektifikationskolonnen, 195

S

Salon de la Chimie et des Matières Plastiques 1954 in Paris, N 188
Sauerstoffverbindungen (Bd. VII der: Methoden der organischen Chemie), B 200
SCHINZ H. C 258
Schmelzpunkterniedrigung, Über eine – organischer Substanzen in dünnen Schichten, V 94
Schmutz, Vom – und vom Waschen, B 54
SCHWARZENBACH G. V 92
Schwefel; GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie: –, B 98
Schweizerischer Chemiker-Verband:
Ausschlüsse, M 91
Chemiker-Kammer, Schweizerische –, M 16, 71, 133, 196, 258, 283
Chemiker-Register, M 16, 50, 71, 133, 196, 258, 283
Generalversammlung 1954, M 71, 89
– Protokoll der –, M 156
Geschäftsstelle, Bericht der – über das Jahr 1953, M 91
Mitglieder, Neue –, M 18, 50, 71, 91, 159, 178, 196, 258
Mitteilungen, M 16, 50, 71, 89, 133, 156, 178, 196, 240, 258, 283
Präsidialbericht 1953, M 90
Tagung «Der Chemiker und seine Welt», M 17
Vorstand, Aus dem –, M 50
Schweizerische Chemische Gesellschaft, C 89, 258; N 24; V 92, 179, 259
Schweizerische chemische Industrie, s. Wirtschaft
Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, V 284
Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, Jahresversammlung in Altdorf, C 258, N 164, V 259
Selen; GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie: –, B 201
seltenen Erdmetalle, Die Stabilität von Komplexen der –, V 97
SIEGFRIED A. † C 16
Soap Manufacture, Vol. I, B 214
Stabilität, Die – von Komplexen der seltenen Erdmetalle, V 97
Stahlindustrie, Die chemische Analyse in der –, B 134
Statistical Approach, The – to X-Ray Structure Analysis, B 286
Steinzeug und Temperaturwechselbeständigkeit, 7

Stereochemie, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der – der Tropan-Alkaloide, V 94, 179

Stereochemie, Über die – der Lysergsäuren und Dihydrolysergsäuren, V 264

Sterische Mesomerieh inderung in mittleren Ringen, V 18

Steroiden, Hydroxylierungen von – durch biologische Methoden, 81

Steroids, Infrared Absorption Spectra of –, B 52

Steuerung, Automatische – für Dosieranlagen, 87

Steuerungen, Viskositäts-–, 210

Stickstoffchemie, Neue Ergebnisse der anorganischen –, V 71

Stickstoff-Heterozyklen, Cyanessigsäurehydrazid als Ausgangsstoff zum Aufbau von –, V 263

stœchiométrie, Essai de – (Les constantes physiques des composés organiques cristallisés), B 286

Stoffe und Stoffgemische, Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer –, B 201

Stoffkunde, Dechema-Institut für chemische Apparate- und –, 49

Stofftrennung in Präzisions-Destillationskolonnen, 109, 145

STOLL A. C 70

strömungstechnischer Erkenntnisse, Die Anwendung – zur Lösung von Aufgaben auf dem Gebiete der Verfahrenstechnik, V 197

SVEDBERG TH. C 241

Synthetic Methods of Organic Chemistry, Vol. 7, B 75; Vol. 8, B 216

synthetischen Faser, Von der Naturfaser zur voll-–, V 50

SZILARD-CHALMERS-Effekt, Der – an einigen Manganit- und Mangandioxydpräparaten, V 95

T

Tagung «Die Verwendung von radioaktiven Isotopen in Chemie und Biochemie», C 71

Technik, Apparatebau und chemische –, Dechema-Monographien, Bd. 23, B 290

Technique of Organic Chemistry, Vol. VIII, B 19

technischen Chemie, ULLMANNS Encyklopädie der –, Bde. 3/4, B 180

technologische Entwicklungen, Neuere – in der Fettchemie, V 198

technologische Prüfverfahren, Physikalische und – für Lacke und ihre Rohstoffe, Bde. I/II, B 99

Technology, Encyclopedia of Chemical –, Vol. 11, B 99; Vol. 12, B 289

Technology, Organic Coating –, Vol. 1, B 180

Temperaturwechselbeständigkeit, Steinzeug und –, 7

Textilfasern; Chemische –, Filme und Folien, 8. Lfg. B 19

Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe, B 203

Theoretische Chemie, B 76

Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Bd. B 242

Thermische Dissoziation von Molekeln der Formeln MX_2, MX_3 und MX_4, V 96

Thermodynamic Acidity Constants, Determination of –, V 95

Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, B 201

Th/U-Verhältnisse, Bestimmung extremer – durch Aktivitätsvergleich radioaktiver Bleiisotopen, V 259

tierischen Organismus, Eisenstoffwechsel im –, V 200

trajectoires, Etablissement des – de distillation dans le système quaternaire HNO_3–H_3PO_4–$Ca(NO_3)_2$–H_2O, V 93

TREADWELL W. D. C 258

Trockeneis, Die feste Kohlensäure (–), B 160

Tropan-Alkaloide, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Stereochemie der –, V 94, 179

U

ULLMANNS Encyklopädie der technischen Chemie, Bde. 3/4, B 180

Ultrarotspektroskopie, Einführung in die –, B 290

Union, Internationale –, für reine und angewandte Chemie, C 156; N 204; V 92, 286

Universität Zürich, V 198

U-Verhältnisse, Bestimmung extremer Th/-– durch Aktivitätsvergleich radioaktiver Bleiisotopen, V 259

V

Vapor Pressure of Organic Compounds, B 201

Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken, V 159

Verfahrenstechnik, Anwendung des Ähnlichkeitsgrundsatzes in der –, B 215

Verfahrenstechnik, Chemische –, Bd. I, B 289

Verfahrenstechnik, Die Anwendung strömungstechnischer Erkenntnisse zur Lösung von Aufgaben auf dem Gebiete der –, V 197

Verfahrenstechnik, Fortschritte der – 1952/53, B 289

Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen, 2. Bd. B 100; 3. Bd. B 215

Verfahrenstechnik, Liste der Dissertationen auf dem Gebiet der – u. ä. N 80

Versammlungen, Kongresse, V 18, 50, 71, 92, 159, 179, 197, 241, 259, 284

Verschmutzung von Luft und Wasser, C 178

Versuchen, Planen und Auswerten von –, B 100

Verteilung, Auswahl von Lösungsmittelsystemen zur multiplikativen –, 229

Viskositätssteuerungen, 210

Vitamine, Chemie und Technik der –, B 202

Vitamine, Die wasserlöslichen – (II. Bd., 2. Lfg. der: Chemie und Technik der Vitamine), B 202

Vitamins, The –, Vol. I/II, B 288

W

Waschen, Vom Schmutz und vom –, B 54

Waschrohstoffe, Textilhilfsmittel und –, B 203

Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Deutsche Einheitsverfahren zur –, B 78

Wasser-Analysen, Photometrische Metall- und –, B 160

Wasserbestimmung mit KARL-FISCHER-Lösung, B 201

Wasser, Vom –, XX. Bd. B 216

Werkstoff-Tabelle, Dechema-–, 2. Lfg. B 100, 3. Lfg. B 288

WERNER-Medaille, –-Preis, V 92

Wirtschaft, 21, 79, 136, 182, 219, 265, V 285

X

X-Ray Diffraction Procedures, B 215

X-Ray Structure Analysis, The Statistical Approach to –, B 286

Z

Zeit haben, frei sein, B 75

Zeitschriften, B 181, N 80

Zellen, Der Energiehaushalt der –, 10; Corrigendum, 56

Zentralblatt, Chemisches –, C 70, 196

zentralnervösen Wirkungen, Die – von Heilmitteln, B 135

Zinkhydroxyd, Einschlußverbindungen von Nitrophenolen in –, V 261

CHIMIA

Volumen 8 Fasc. 1 1954 Pag. 1 - 24

Äthoxylinharze als Gießharze und Bindemittel für Metalle

Von Dr. KARL FREY

Ciba Aktiengesellschaft, Basel

Wissenschaftliche Laboratorien der Kunststoffabteilung

A. Einleitung

1. Während längerer Zeit besaßen thermohärtende Kunstharze, wie Phenoplaste, Aminoplaste und Melaminharze, vorwiegend für die Herstellung von Preßmassen große technische Bedeutung. Erst in neuerer Zeit scheint sich – durch das Auffinden neuer Harzklassen stark gefördert – das Interesse wieder mehr den *Gießharzen* zuzuwenden, deren Verarbeitung keiner komplizierten Preßformen und Preßeinrichtungen bedarf, dagegen erlaubt, Metallteile oder ganze Apparate, Schaltelemente usw. in einen geschlossenen Block einzugießen, und der äußern Gestaltung der Gußkörper weitgehende Möglichkeiten läßt.

Diese Entwicklung knüpft an die ersten Arbeiten von BAEKELAND und anderen Pionieren auf dem Gebiete der Phenolharze an, deren früheste Anstrengungen bekanntlich ebenfalls darauf gerichtet waren, Kunstharze in geschmolzenem Zustande zu vergießen und anschließend durch eine Wärmebehandlung in den festen Zustand überzuführen. Daß dieses Vorhaben nur bedingt zu einem Erfolge führte, lag, wie noch gezeigt werden soll, in den Schwierigkeiten begründet, welche die damals zugänglichen Harze ihrer Verarbeitung entgegenstellten. Diese Schwierigkeiten waren grundsätzlicher Art, da sie mit dem chemischen Bau der Harze in unmittelbarem Zusammenhange standen. Auch die später entwickelten Aminoplaste konnten als Gießharze aus dem gleichen Grunde keine technische Bedeutung gewinnen.

2. Mehr Erfolg hatte dagegen die Verwendung thermohärtender Kunstharze als *Bindemittel*, vor allem für einen porösen Werkstoff, wie Holz. Während hier die Verleimungstechnik einen hohen Stand erreichte, war anderseits die Verwendung von Phenoplasten und Aminoplasten als Bindemittel für dichte Werkstoffe sehr eingeschränkt durch Erscheinungen, die sich zwangsläufig während der Verfestigung der Verbindungsfuge zeigten.

Nachdem nunmehr neue, besser geeignete Kunstharze für diesen Verwendungszweck bekanntgeworden sind, scheint deren Verwendung als Bindemittel für Metalle und andere nichtporöse Werkstoffe in konstruktiver und fertigungstechnischer Hinsicht für die mannigfaltigsten Industriezweige zahlreiche neue Möglichkeiten zu erschließen. Obgleich nämlich diese Verbindungsmethode erst seit relativ kurzer Zeit weiteren Kreisen bekanntgeworden ist, hat sie doch schon eine vielseitige praktische Anwendung gefunden, welche an Umfang ständig zunimmt. Davon wird im folgenden noch zu sprechen sein.

B. Theoretisches über Gießharze und Bindemittel

Wenn zunächst die Frage aufgeworfen wird, welche Eigenschaften vom Standpunkte des Chemikers aus von Gießharzen und Bindemitteln gefordert werden müssen, dann dürfte es sich empfehlen, zu unterscheiden zwischen

1. rheologischen Eigenschaften,
2. Bindungsfestigkeit (Adhäsion und Kohäsion),
3. mechanischen Eigenschaften.

1. Rheologische Eigenschaften

Gießen setzt voraus, daß das zur Verarbeitung gelangende Harz zunächst in flüssiger Form vorliegt und anschließend durch geeignete Maßnahmen in den festen Zustand übergeführt werden kann. Beim Metallguß erfolgt diese Überführung bekanntlich durch Abkühlung. Bei thermohärtenden Kunstharzen besteht dagegen die Möglichkeit, den Übergang «Flüssig–Fest» durch intermolekulare Vernetzungsreaktionen zu vollziehen, ohne daß dazu eine Temperatursenkung notwendig ist; im Gegenteil nimmt die Geschwindigkeit der Verfestigung mit steigender Temperatur zu. Der Mechanismus dieser Vernetzungsreaktion, kurz als Härtung bezeichnet, besteht seinem Wesen nach darin, daß die im flüssigen Harz vorhandenen, niedermolekularen Elementarbausteine durch Brückenbildungen zwischen reaktionsfähigen Atomgruppierungen miteinander verknüpft und so zu hochmolekularen Komplexen vereinigt werden. Es entstehen dadurch im Festkörper Netzwerke starker Valenzbindungen zwei- oder dreidimensionaler Ausdehnung, welche die Eigenbeweglichkeit der Elementarbausteine unterbinden.

Der Übergang «Flüssig–Fest» wirkt sich natürlich im rheologischen Verhalten der Harze sehr deutlich aus. Werden die gießtechnischen Eigenschaften der Harzschmelze in erster Linie durch deren Viskositätskoeffizienten charakterisiert, welcher mit zunehmender Härtung steigende Tendenz hat, so tritt mit der Erreichung des Punktes, an dem die Schmelze in ein zunächst noch leicht deformierbares Gel übergeht, der Schubmodul bzw. der Elastizitätsmodul als kennzeichnende Größe

an dessen Stelle. Der weitere Verlauf der Härtung bewirkt eine stetige Verfestigung des Gels, bis schließlich im ausgehärteten Festkörper die Deformierbarkeit nur noch gering ist. Es ist für das Verhalten organischer Kunststoffe sehr charakteristisch, daß der Deformationsmechanismus gleichzeitig rein elastische und plastische Verformungen umfaßt. Das gegenseitige Verhältnis beider Vorgänge wird durch die Relaxationszeit des Harzes bestimmt, welche ihrerseits stark vom Aushärtungsgrad und von der Temperatur abhängt. Bei hohen Temperaturen ist die Relaxationszeit relativ klein, wodurch das plastische Verhalten begünstigt wird; bei tiefen Temperaturen überwiegt der elastische Zustand.

Diese Verhältnisse sind stets im Auge zu behalten, wenn die Frage zur Diskussion steht, welche Temperaturen von einem organischen Kunststoff ertragen werden können, ohne daß untolerierbare, bleibende Deformationen auftreten. Neben der Temperatur selbst muß in diesem Falle auch die Dauer der Beanspruchung und der bestehende Spannungszustand mit in Berücksichtigung gezogen werden.

2. Bindungsfestigkeit (Adhäsion und Kohäsion)

Die Verwendung von Kunstharzen als Bindemittel setzt einerseits voraus, daß in den Grenzzonen zwischen Metall und Bindemittel eine gute Adhäsion besteht und anderseits innerhalb des Bindemittels dessen Kohäsion Werte erreicht, welche größer sind als die an der Verbindung angreifenden äußeren Kräfte.

Es ist seit langem bekannt, daß Adhäsion nicht rein mechanisch durch das grobe Bild einer Verankerung des Bindemittels in Unebenheiten oder Poren des Metalles erklärt werden kann, sondern daß spezielle molekulare Kräfte angenommen werden müssen, um die sehr beträchtliche Bindungsfestigkeit zu erklären. Maßgebend für die Ausbildung derartiger Kraftfelder ist einerseits eine gute Benetzung des Metalles durch das Bindemittel, eine Forderung, welche voraussetzt, daß die freie Energie durch die Benetzung eine Abnahme erfährt. Anderseits ist wesentlich, daß zwischen Metall und Bindemittel sich ein Valenzfeld aufbaut, dessen Zustandekommen in enger Beziehung zu der chemischen Natur des Bindemittels steht (polarer bzw. apolarer Charakter von Bindemittel usw.).

3. Mechanische Eigenschaften

Die im Bindemittel selbst vorhandene Kohäsion wird wertmäßig durch dessen Bruchfestigkeit erfaßt, wobei die Problemstellung von Bedeutung wird, welche Materialanstrengung für den Bruch ausschlaggebend ist. Sind – was normalerweise immer der Fall ist – die elastischen Konstanten von Metall und Bindemittel verschieden, dann ist mit dem Auftreten sehr komplizierter, inhomogener Spannungszustände zu rechnen mit kombinierter Beanspruchung durch Zug, Druck und Schub (dreiachsige Spannungszustände).

Endlich sei darauf hingewiesen, daß für die Verklebung nichtporöser Werkstoffe gefordert werden muß, daß während der Verfestigung des Bindemittels keine flüchtigen Bestandteile abgespaltet werden, da andernfalls mit dem Auftreten hoher, innerer Spannungen gerechnet werden muß, die eine Trennung der vereinigten Teile begünstigen.

C. Über den Chemismus der Harzbildung

Um die Schwierigkeiten erkennen zu können, welche bei der Verwendung von Phenoplasten und Aminoplasten als Gießharze und Bindemittel auftreten, erscheint es zweckmäßig, in aller Kürze auf die Vorgänge einzugehen, welche zur Bildung synthetischer Harze führen. Grundsätzlich betrachtet, waren früher zwei Wege bekannt, um aus niedermolekularen, einfach gebauten Verbindungen synthetische Harze mit komplizierter makromolekularer Struktur aufzubauen:

1. durch Aneinanderlagerung ungesättigter, d. h. Mehrfachbindungen aufweisender, niedermolekularer Verbindungen durch bloße Addition unter Aufrichtung der Mehrfachbindung: *Polymerisation;*
2. durch Verknüpfung niedermolekularer Verbindungen durch Umsetzung der in ihnen enthaltenen reaktiven Atomgruppen unter Abspaltung flüchtiger, einfach gebauter Verbindungen, wie z. B. Wasser, Formaldehyd usw.: *Polykondensation.*

So sehr sich beide Bildungsweisen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus und der Reaktionskinetik unterscheiden, so ist doch beiden gemeinsam, daß sie unter einer Abnahme der Volumen vor sich gehen, da die makromolekularen Endprodukte eine engere Packung der monomeren Bauelemente aufweisen als die Ausgangssubstanzen.

So besitzt z. B. monomeres Styrol ein spezifisches Gewicht von 0,907, währenddem das daraus durch Polymerisation entstandene Polystyrol ein spezifisches Gewicht von 1,05 aufweist. Aus der Differenz beider Werte errechnet sich eine Volumenabnahme von etwa 13,6% als Folge der dichteren Packung im polymeren Endprodukt.

Bei Polykondensationen wird zusätzlich zu der erwähnten Kontraktion eine weitere Volumenabnahme durch das Entweichen der während der Härtung abgespalteten flüchtigen Bestandteile verursacht. Diese mit dem Reaktionsmechanismus der Härtung zwangsläufig gekoppelten Volumenkontraktionen sind eine sehr wesentliche Ursache dafür, daß im fertig ausgehärteten Harz, sei es in einem Gußstück oder in einer Verbindungsfuge, innere Spannungszustände bestehen bleiben, die sich im erhärteten Werkstoff nicht ausgleichen können. An Stellen maximaler Spannung kann die Materialanstrengung so hohe Werte erreichen, daß sich Risse bilden, die das Gefüge zerstören.

Nach diesen Ausführungen ist leicht zu verstehen, daß die Volumenverminderung, die schon bei der Polymerisation bzw. Polykondensation und nochmals bei der Härtung mancher Kunstharze sich störend auswirken kann, unangenehme Folgen für die Verarbeitung hat, sobald Gießstücke von genau vorgeschriebenen Abmessungen hergestellt werden sollen.

Es ist zwar bei den durch Polymerisation erzeugten Kunststoffen gelungen, die schädlichen Folgen des Schwindens durch gewisse Kunstgriffe, wie z. B. die Mitverwendung bereits vorpolymerisierter Anteile, weitgehend zu beheben. Viel mehr Schwierigkeiten bietet es jedoch, bei den thermohärtenden Kondensationsharzen die unerwünschten und die Verwendbarkeit ernstlich gefährdenden Vorgänge des Schwindens und der Abspaltung flüchtiger Bestandteile zu beeinflussen. Die Entdeckung einer neuen Harzklasse, deren anders gearteter Härtungsmechanismus die erwähnten Vorgänge völlig ausschließt oder wenigstens auf ein geringes und unschädliches Ausmaß herabsetzt, mußte deshalb für die Weiterentwicklung der Gießharze als ein sehr wesentlicher Fortschritt gewertet werden und hatte auch auf die weitere Entwicklung von Bindemitteln richtungweisenden Einfluß.

D. Äthoxylinharze, ein neuer Typ härtender Kunstharze

Äthoxylinharze, welche unter der geschützten Markenbezeichnung «Araldit»* von der CIBA Aktiengesellschaft in Basel seit einigen Jahren auf den Markt gebracht werden, sind Produkte der eben erwähnten Art.

Im Prinzip stellen diese Äthoxylinharze Kondensationsprodukte mehrwertiger Phenole mit Epichlorhydrin dar und sind dadurch gekennzeichnet, daß in den ungehärteten Harzen aus dreigliederigen Ringen bestehende Epoxygruppen $-CH-CH_2$ enthalten sind, auf
$\quad\quad\quad

Zur Hauptsache sind die Versuchsarbeiten, welche in diesen Richtungen unternommen wurden, erfolgreich abgeschlossen, und es besteht heute die Möglichkeit, bestimmte Typen von Äthoxylinharzen zu erzeugen, welche hinsichtlich der Aushärtungsbedingungen, der Viskosität der flüssigen Harze usw. spezielle Wünsche der Verbraucher weitgehend befriedigen können.

2. In ähnlicher Weise hat sich auch die Entwicklung der *Metallbindemittel* vollzogen. Neben die nur bei hohen Temperaturen aushärtenden Bindemittel sind die bei Raumtemperatur härtenden Bindemittel getreten. Die Anwendung wurde in vielen Fällen dadurch erleichtert, daß pastenförmige oder flüssige Produkte zur Verfügung stehen, die viel leichter aufgetragen werden können als feste Bindemittel, welche zum Auftrag eine Erwärmung der zu verbindenden Metallteile bis über den Schmelzpunkt der Harze erfordern.

E. Einige praktische Anwendungen von Äthoxylinharzen

In den nachfolgenden Ausführungen sollen einige praktische Anwendungsbeispiele von Äthoxylinharzen als Gießharze und Metallbindemittel geschildert werden, die heute bereits eine gewisse technische Bedeutung erlangt haben. Es wird sich dabei die Gelegenheit bieten, kurz auf einige Problemstellungen mehr theoretischer Natur einzugehen, welche sich im Laufe dieser Entwicklungsarbeiten gestellt haben.



Abb. 2. Schnitt durch ein mit Araldit-Gießharz B ausgegossenes Telephonfrequenzfilter

Mit freundlicher Genehmigung der Firma Hasler AG., Bern

1. Gießharze

Die Anwendung härtender Gießharze hat sich im wesentlichen nach zwei Hauptrichtungen vollzogen:

a) Herstellung von Gußstücken. Neben der Herstellung von fertig gestalteten Konstruktionselementen durch spanabhebende Bearbeitung von Platten, Stäben, Rohren usw. dürfte das Gießen komplizierter Stücke in einfachen und darum billigen Gießformen wachsendem Interesse begegnen, sei es zur Herstellung einzelner Prototypen oder sei es zur Serienfabrikation.

Das sehr geringfügige Schwinden der Äthoxylinharze während der Härtung wie auch der thermische Ausdeh-

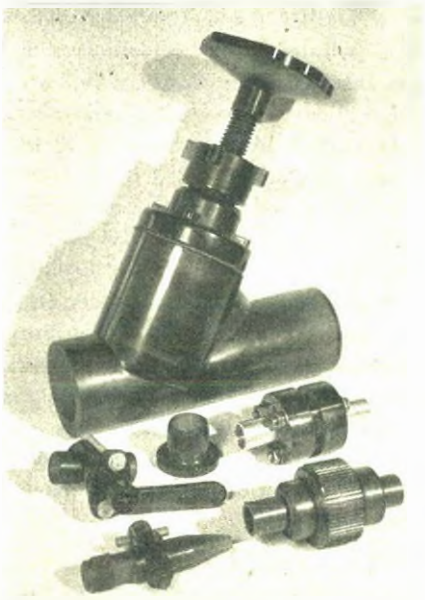


Abb. 3. Freiflußventil mit Stopfbüchse und verschiedene Gußstücke aus Araldit-Gießharz B, teilweise spanabhebend bearbeitet

nungskoeffizient der ausgehärteten Harze können durch Mitverwendung von Zusatzstoffen, z. B. von Gesteinsmehl, Porzellanmehl, Quarzsand, Kaolin, Talkum, Titandioxyd oder anderer Oxyde usw., günstig beeinflußt, d. h. stark reduziert werden. Durch derartige Zusätze wird auch das Auftreten innerer Spannungen, welche durch die nach vollzogener Härtung einsetzende Abkühlung hervorgerufen werden, in weitgehendem Maße vermieden. Ferner kann die Mitverwendung geeigneter Zusatzstoffe auch in anderer Hinsicht wesentliche Vorteile bieten, wie z. B. in der Verbilligung des Materials, in der Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, in der Beeinflussung der mechanischen und dielektrischen Eigenschaften usw.

Die Mitverwendung von Weichmachungsmitteln ist ebenfalls möglich, darf sich jedoch, um ein nachträgliches Ausschwitzen, speziell bei dauernder Beanspruchung durch höhere Temperaturen, zu vermeiden, nur in mäßigen Grenzen halten. Chlorhaltige Weichmacher, Phosphorsäureester und dergleichen bieten den weiteren Vorteil, die Brennbarkeit der Äthoxylinharze, die sich im normalen Rahmen von Kunstharzen hält, zu verringern.

Der Einfluß der zugesetzten Weichmacher auf die mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Widerstand gegenüber schlagartigen Beanspruchungen usw.) ist ziemlich gering, dagegen bewirken schon relativ kleine

Zusätze eine merkliche Herabsetzung der Formbeständigkeit bei höheren Temperaturen. Es gelang dagegen, durch Zugabe geeigneter Komponenten mit größerer innerer Beweglichkeit im ziemlich starren Äthoxylin-

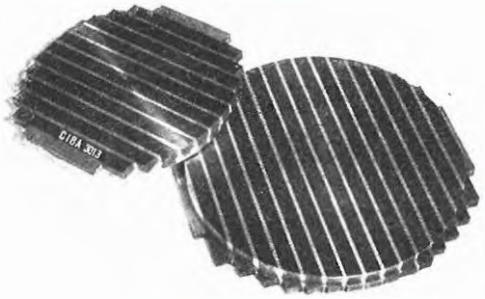


Abb. 4. Magnetspannplatten aus Stahl- und Messinglamellen, verbunden mit Araldit Typ I

Mit freundlicher Genehmigung der Firma Jakob Bohli, Ingenieur, Solothurn

makromolekül eine innere Weichmachung zu erzielen und damit zu flexibleren Produkten zu gelangen. Je nach dem Anteil dieser Komponenten, welche beim Härtungsvorgang in das Makromolekül eingebaut werden, läßt sich der Elastizitätsmodul der ausgehärteten Gießharze innerhalb sehr beträchtlicher Grenzen variieren.

b) Eingießen von Konstruktionselementen («Potting»). Sowohl beim Bau von Hochspannungsapparaten als auch in der Nachrichten- und Hochfrequenztechnik scheint heute das Bestreben mehr und mehr dahin zu gehen, ganze Geräte oder in sich geschlossene Schaltelemente, wie Spulen, Wicklungen, Kondensatorkreise, Frequenzfilter usw., in Kunstharzblöcke einzugießen. Es wird dadurch nicht nur ein Schutz gegen mechanische Beschädigungen, eine große Stabilität der ganzen Konstruktion und eine einfache Montagemöglichkeit erreicht, vor allem auch eine vollständige Abschirmung gegenüber klimatischen Einflüssen, speziell gegenüber dem Eindringen von Feuchtigkeit. Die größtmögliche Konstanz der Eigenschaften in mechanischer und elektrischer Hinsicht wird damit gewährleistet. So eröffnen sich heute den Gießharzen weitgehende Verwendungsmöglichkeiten beim Bau von Strom- und Spannungsmeßwandlern[2] bei der Herstellung von Stützern, Klemmenplatten, Überspannungsableitern und dergleichen, ferner im Kondensatoren- und Kleinmotorenbau. Auch die Hochfrequenz- und Röntgentechnik benützt in steigendem Ausmaße diese Produkte. Die Abb. 1–3 zeigen einige Anwendungsbeispiele aus verschiedenen Applikationsgebieten.

[2] H. Koller, CIGRE-Bericht Nr. 124 (1952); H. Koller und A. Ernst, Bulletin Oerlikon Nr. 294, 39 (1952); A. Imhof, Schweiz. Techn. Z. *49*, 769 (1952).

2. Bindemittel, insbesondere für Metalle

a) Angesichts der großen Bedeutung, welche den Verbindungselementen bei allen Metallkonstruktionen zukommt, stellt sich die Frage, weshalb neben den altbekannten und bewährten Methoden der Verschraubung, Nietung, Schweißung und Lötung neuerdings Bindemittel auf Kunstharzbasis vermehrte Anwendung finden. Eine Antwort ist die, daß Bindemittel, die bei mäßiger Temperatur oder sogar bei Raumtemperatur verwendet werden können, gegenüber der Schweißung und Lötung den großen Vorteil besitzen, daß sowohl Veränderungen im Metall selbst – Änderungen im Kristallgefüge, Rekristallisationen usw. – wie auch große Dimensionsänderungen infolge der thermischen Ausdehnung, Werfen, Verziehen usw. wegfallen. Diese Vorteile sind besonders bedeutungsvoll bei der Verarbeitung von Leichtmetall-Legierungen oder bei Konstruktionen aus dünnen Blechen. Fertigungstechnisch erlaubt die mit Hilfe von Kunstharzen vollzogene Verbindung gegenüber der Verschraubung oder Nietung oft wesentliche Einsparungen an Arbeitszeit. Im Hinblick auf die erzielbare Bruchfestigkeit einer Verbindung ist zu sagen, daß jede Verklebung eine flächenhafte Verbindung darstellt, bei der lokale Schwächungen durch Querschnittsverkleinerungen oder Spannungskonzentrationen, wie sie bei Niet- und Schraubenlöchern zwangsläufig auftreten, vermieden sind. Endlich ist infolge des Wegfalles von Schweißraupen, Nietköpfen usw. die Erzielung einer ganz glatten Oberfläche gewährleistet, ein Faktor, welchem beim Bau moderner Hochleistungsflugzeuge, z. B. bei deren Tragflächen, eine nicht zu unterschätzende Bedeutung zukommt.

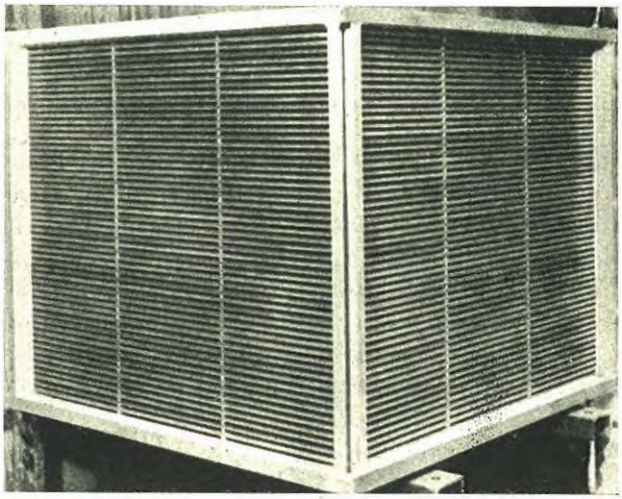


Abb. 5. Kreuzstromwärmeaustauscher aus Leichtmetall verbunden mit Araldit Typ I

Mit freundlicher Genehmigung der Firma J. Ruckstuhl AG., Basel

b) Es ist natürlich zu beachten, daß bei der Verwendung von Kunstharzbindemitteln gewisse Regeln eingehalten und gewisse Voraussetzungen erfüllt sein müssen, um zuverlässige und einwandfreie Verbindungen zu

erhalten. Die Vorschriften der Herstellerin bezüglich Vorbereitung der zu verbindenden Teile, des Harzauftrages und der Durchführung der Aushärtung müssen in dieser Hinsicht wegleitend sein. Vom konstruktiven Gesichtspunkte aus ist ferner zu bedenken, daß für die

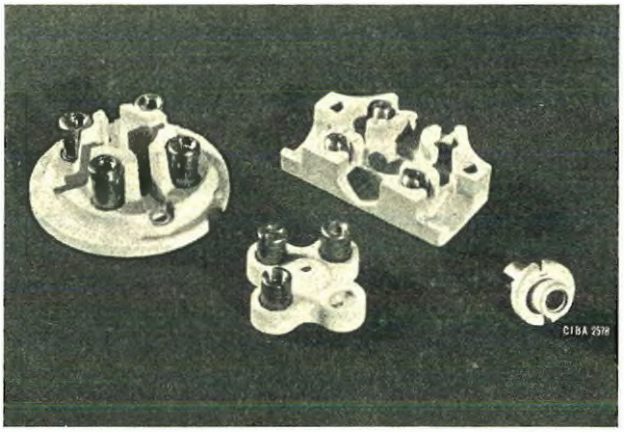


Abb. 6. Metallteile, mit Araldit Typ I in Steatitsockel eingeklebt

Übertragung der auf die Verbindung einwirkenden äußeren Kräfte genügend große Klebflächen vorgesehen werden müssen. Stumpfe Stöße oder rechtwinklig gestoßene Blechverbindungen sind deshalb keine konstruktiv günstige Gestaltung; anzustreben sind vielmehr einfach oder noch besser doppelt überlappte Verbindungen, bei denen die Krafteinwirkung in der Ebene der Verbindungsfuge erfolgt, d. h. die Verbindung auf Scherung beansprucht ist. Gegenüber Normalkräften senkrecht zur Verbindungsfuge und gegenüber Kräften, welche ein Abschälen der verbundenen Teile zu bewirken suchen, sind im allgemeinen die mit Kunstharzen vollzogenen Verbindungen ziemlich empfindlich. Solche Beanspruchungen sollten deshalb nach Möglichkeit vermieden werden, eine Regel, die ja z. B. auch für Vernietungen gilt[3].

c) Die Berechnung der Scherfestigkeit einer überlappten Verbindung hat auf Grund theoretischer Überlegungen, wie sie von VOLKERSEN[4], GOLAND und REISSNER[5], DE BRUYNE[6] u. a. angestellt worden sind, davon auszugehen, daß in der Verbindungsfuge im allgemeinen keine gleichmäßige Spannungsverteilung besteht, sondern daß die größten Spannungen an den Enden der Überlappung auftreten. Die maximal vorkommenden und die Bruchfestigkeit bestimmenden Spannungen sind ein Mehrfaches größer als eine aus dem Flächeninhalt der Verbindungsfuge und der Belastung berechnete Nennspannung, ein Befund, welcher speziell von MYLONAS[7] auch durch spannungsoptische Modelluntersuchungen erhärtet wurde. Die rechnerische Behandlung des Problems führt zu der Erkenntnis, daß neben den elastischen Konstanten von Metall und Bindemittel auch die geometrische Gestalt der Verbindung, d. h. das Verhältnis von Überlappungslänge und Stärke der verbundenen Teile berücksichtigt werden muß. DE BRUYNE[6] hat diesen letztgenannten Einfluß durch die Einführung des sogenannten «*joint factor*» erfaßt[3].

Eine eingehende Untersuchung des auf Äthoxylinbasis aufgebauten Bindemittels «Araldit» ist auf Veranlassung der Herstellerin durch die Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt in Zürich (EMPA) unter der Leitung von Prof. Dr. h. c. M. ROŠ durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche statische und dynamische Festigkeitsmessungen bei verschiedenen Beanspruchungsarten sowie Ermüdungsversuche umfaßt, ist auszugsweise publiziert worden[8] und dürfte für den Gebrauch dieser Bindemittel wertvolle Hinweise geben.

d) Die Abb. 4–6 illustrieren abschließend noch einige *Beispiele* für die Verwendung von «Araldit»-Bindemitteln in der Praxis. Die Festigkeit derartiger Verbindungen, an Zug-Scher-Proben einfach überlappt verklebter Bleche bestimmt, ergibt bei Leichtmetallen für die bei erhöhter Temperatur ausgehärteten Bindemittel Bruchfestigkeitswerte von etwa 2–3 kg/mm², bei den bei Raumtemperatur gehärteten Typen solche von 1 bis 2 kg/mm². Auch hier muß hinsichtlich weiterer Details auf die bereits bestehenden Veröffentlichungen[1] verwiesen werden.

Die vorstehenden Ausführungen verfolgen nicht nur den Zweck, auf eine neuere Entwicklungsrichtung auf dem Gebiete der organischen Kunststoffe hinzuweisen, sie möchten auch ein Beispiel dafür sein, wie stark die erfolgversprechende Weiterentwicklung der Kunststoffchemie auf die verständnisvolle Zusammenarbeit des Physikers und des Ingenieurs mit dem Chemiker angewiesen ist, um den vielfachen und vielseitigen Anforderungen der Praxis nach Möglichkeit gerecht zu werden.

[3] K. FREY, Schweiz. Arch. *19*, 33 (1953).
[4] O. VOLKERSEN, Luftfahrtforschung *15*, 41 (1938).
[5] M. GOLLAND und E. REISSNER, J. Appl. Mech. *11*, 417 (1944).
[6] N. A. DE BRUYNE, Aircraft Engineering *XVI*, 115, 140 (1944).
[7] Vgl. C. MYLONAS und N. A. DE BRUYNE, in: DE BRUYNE-HOUWINK, *Adhesion and Adhesives*, Chapter 4, London 1951.
[8] M. ROŠ, Sheet Metal Industries *26*, 1967 (1949).

Steinzeug und Temperaturwechselbeständigkeit

Von Dr. R. Masson, Langenthal

Definition

Temperaturwechselbeständig soll eine Steinzeugmasse dann genannt werden, wenn sie, vermöge besonderer physikalischer Eigenschaften, die Herstellung von Körpern ermöglicht, die wiederholte «außergewöhnliche» thermische Beanspruchungen aushalten, ohne Schaden zu nehmen. In Ermangelung einer Norm muß heute noch auf die Erfahrung abgestellt werden, um die Grenze – willkürlich – zwischen einer «normalen» und einer «außergewöhnlichen» thermischen Beanspruchung zu ziehen.

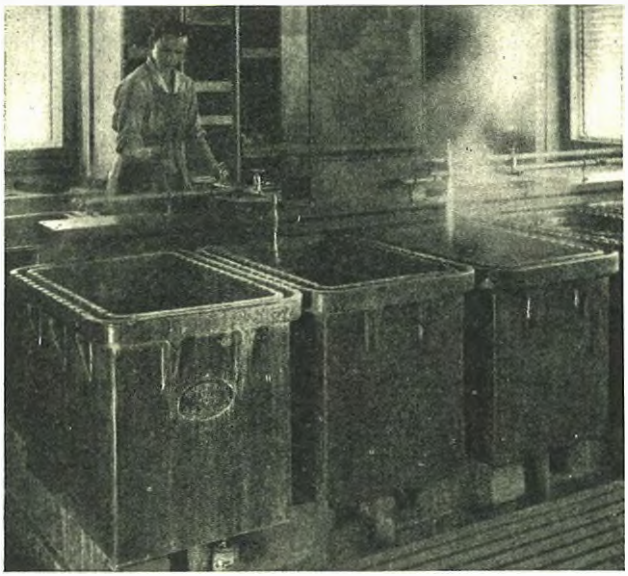
Die Erfahrung lehrt, daß Steinzeugkörper gegen plötzliche örtliche, d. h. ungleichmäßige Erwärmung im allgemeinen empfindlich sind, sobald sie größere oder auch nur mittlere Abmessungen erreichen. Die meisten Hersteller empfehlen, Fabrikate aus gewöhnlichem chemischem Steinzeug nicht über 50 °C zu erwärmen und für stärkere Beanspruchungen temperaturwechselbeständiges Steinzeug zu verwenden.

Spannungen im Steinzeugkörper

Um die erwünschten Eigenschaften temperaturwechselbeständigen Steinzeugs abzuleiten, muß man nach der Art und Weise fragen, wie Wärmewirkung den keramischen Körper zerstören kann. Man stellt dann fest, daß es sich dabei fast immer um eine örtliche Überschreitung der Zugfestigkeit des Materials Steinzeug unter Einfluß einer Spannung handelt. Auch Scherspannung mag in seltenen Fällen zum Bruch führen, während eine Zerstörung infolge Überschreitens der Druckfestigkeit undenkbar ist: Zug- und Druckspannung treten immer miteinander gekoppelt auf; die Druckfestigkeit (ca. 2000–5000 kg/cm²) ist aber für Steinzeug in jedem Fall größer als die Zugfestigkeit (80–200 kg/cm²).

Die Spannungsursachen im Steinzeugkörper, der sich aus glasigen Komponenten und kristallinen Relikten und Neubildungen zusammensetzt, sind sehr verschiedener Natur. Nach Steger[1] kann man unterscheiden:

1. Wärmespannungen:
   - *a)* Vorübergehende, bei ungleichmäßiger Erwärmung oder Abkühlung auftretend.
   - *b)* Bleibende, die auch im gleichmäßig temperierten Körper vorkommen können. Sie entstehen bei der Fabrikation z. B. durch rasche und ungleichmäßige Kühlung nach dem Brand: Die Glaskomponente im Steinzeug erfährt unterschiedliche Kontraktion.
2. Gefügespannungen. Diese sind auf verschiedene Ursachen zurückzuführen, etwa auf:
   - *a)* Inhomogenität des Scherbens. Zusammensetzung aus Glas- und Kristallphasen.
   - *b)* Verschiedene Wärmeausdehnung der Gefügebestandteile. Anisotropes Ausdehnungsverhalten der nichtkubischen kristallinen Komponenten.
   - *c)* Konzentrations- und damit Kontraktions- und Expansionsunterschiede in der Glaskomponente.
   - *d)* Modifikationsänderungen, z. B. Kieselsäuremodifikationen.
   - *e)* Entglasung.
   - *f)* Sammelkristallisation.



Klischee: Schweizerische Steinzeugfabrik AG. Schaffhausen

Abb. 1

Prinzipiell weist jeder Steinzeugkörper Spannungen der obgenannten Kategorien 1*b* und 2*a*–*f* auf, denn eine ideal geführte Abkühlung des Ofeninhaltes nach dem Brand ist kaum möglich, und eine gewisse Heterogenität des Aufbaues wohnt dem Steinzeugscherben naturgemäß inne. Trotzdem bleiben diese Spannungen normalerweise ohne Nachteile für den Steinzeugkörper, der unter gewöhnlichen (d. h. von thermischen Schwankungen freien) Bedingungen während Jahrzehnten seinen Dienst versieht.

[1] W. Steger, *Über Wärme- und Gefügespannungen in gebrannten keramischen Massen*, Ber. dtsch. Keram. Ges. *15*, 139 (1934).

Anders verhält es sich, wenn der Steinzeugkörper Erwärmung oder Abkühlung oder wechselweise beides erfährt. Dann werden einmal die Gefügespannungen verstärkt, und es kann auch zu räumlichen Verschiebungen einzelner Gefüge-Elemente, zu einer Auflockerung und Schwächung des Scherbens kommen. Die Summe dieser Erscheinungen wird als «Alterung» keramischer Massen zusammengefaßt (SINGER[2], MASSON[3]).

Selten erfassen beim Gebrauch die thermischen Schwankungen den ganzen Steinzeugkörper gleichmäßig, so daß meist die Bedingungen zu 1*a* (vorübergehende Wärmespannungen) gegeben sind (vgl. Abb. 1: Ein Strahl kochenden Wassers wird in eine Steinzeugwanne geleitet). Diese überlagern sich den schon bestehenden, bleibenden Wärmespannungen und Gefügespannungen. Dadurch kann eine summierte Zugspannung entstehen, die in einem bestimmten Ort des Steinzeugkörpers die Zugfestigkeit übertrifft. Dieser Ort wird dann zum Ausgangspunkt eines Risses, der zur Zerstörung des Körpers führen kann.

Bekämpfung der Spannungen im Steinzeugkörper

Um temperaturwechselbeständiges Steinzeug herzustellen, muß also darnach getrachtet werden, alle Spannungen möglichst klein werden zu lassen. Man wird selbstverständlich für eine gleichmäßige Aufbereitung, für sorgfältigste Kühlung sorgen und den Körpern eine geeignete, möglichst isometrische Form geben. Da der Steinzeugscherben immer eine gewisse Heterogenität des Baues aufweisen wird, muß man versuchen, seinen Komponenten möglichst ähnliches Ausdehnungsverhalten unter Wärmeeinfluß zu geben. Nie aber wird es gelingen, einen Steinzeugkörper von Gefügespannungen ganz freizuhalten.

Um so bedeutsamer ist die Bekämpfung der wichtigsten und stärksten Spannungen: der vorübergehenden Wärmespannungen, hervorgerufen durch ungleichmäßige Erwärmung von Steinzeugkörpern, wie sie beim Gebrauch oft unvermeidlich ist.

Statisch betrachtet, sind – wie andernorts[4,5] abgeleitet wurde – diese Spannungen proportional der Temperaturdifferenz Δt innerhalb eines Körperelementes, dem linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten β, dem Elastizitätsmodul E.

Einer gegebenen thermischen Beanspruchung Δt wird also derjenige Steinzeugkörper am besten standhalten, der bei möglichst hoher Zugfestigkeit Z möglichst kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten und Elastizitätsmodul aufweist. Man erhält als Formel für den Widerstand gegen vorübergehende Wärmespannungen

$$W = \frac{Z}{\beta E}.$$

Dieser Ausdruck erinnert an die von WINKELMANN und SCHOTT[6] abgeleitete Formel für die Temperaturwechselbeständigkeit von Gläsern, welche – in dynamischer Betrachtungsweise – auch den Wärmefluß im Material in Rechnung stellt und dementsprechend das Temperaturleitvermögen des Materials berücksichtigt:

$$R = \frac{Z}{\beta E}\sqrt{\frac{\lambda}{s\,c}}$$

λ = Wärmeleitzahl
s = Raumgewicht
c = spezifische Wärme

Daraus ergibt sich, daß auch eine möglichst hohe Wärmeleitzahl – durch Verbesserung des Temperaturausgleichs – den Widerstand gegen Wärmespannungen erhöht. Allerdings fällt der Wurzelausdruck weniger ins Gewicht als der erste Quotient. In diesem stehen Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul in enger gegenseitiger Beziehung; erfahrungsgemäß sind sie einander in verschiedenen Steinzeugmassen stets proportional. Das heißt, daß eine die Erhöhung der Zugfestigkeit erstrebende Massenänderung auch eine (unerwünschte) Erhöhung des Elastizitätsmoduls, eine Senkung des Elastizitätsmoduls auch eine Verringerung der Zugfestigkeit mit sich bringen würde. Auf diesem Gebiet scheint daher eine starke Verbesserung der Temperaturwechselbeständigkeit nicht möglich. Wohl aber ist der Forschung ein sehr dankbares Arbeitsfeld offen in der Entwicklung von Steinzeugmassen mit niedrigem Ausdehnungskoeffizienten. Man braucht sich ja nur zu vergegenwärtigen, daß in den genannten Formeln der Ausdruck W bzw. R, d. h. der Widerstand gegen vorübergehende Wärmespannungen, unendlich groß wird, sobald der lineare Ausdehnungskoeffizient den Wert 0 annimmt. Ist dies der Fall, so ist ja auch keine Spannung als Folge einer Erwärmung denkbar. Dies wäre die absolute Lösung des Problems temperaturwechselbeständiges Steinzeug. Wie nahe stehen wir ihr heute praktisch?

Verwirklichungen

Der Wärmeausdehnungskoeffizient β normalen chemischen Steinzeugs ist ca. $4{,}5 \cdot 10^{-6}$, d. h. ein 1 m langer Steinzeugstab erfährt, um 100 °C erwärmt, eine Dehnung von 0,45 mm. (Zum Vergleich: Kieselsäureglas weist ein $\beta = 0{,}54 \cdot 10^{-6}$ auf. Seine ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit ist damit erklärt. Die Metalle haben in der Regel höhere Wärmedehnung als Steinzeug; ihre trotzdem bessere Temperaturwechselbeständigkeit verdanken sie ihrer hohen Zugfestigkeit, ihrer Fähigkeit zur bruchlosen, plastischen Deformation, die dem Steinzeug fehlt, und ihrem guten Wärmeleitvermögen.)

[2] F. SINGER, *Alternde und nicht alternde keramische Massen*, Keram. Rdsch. *38*, 167, 183, 216 (1930).

[3] R. MASSON, *Über die Alterung thermisch beanspruchter, dichter keramischer Massen*, Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt. *28*, 303 (1948).

[4] R. MASSON, *Steinzeug als moderner Werkstoff*, Schweiz. Chem.-Ztg. *16*, 277 (1946).

[5] R. MASSON, *Quelques remarques sur la résistance aux chocs thermiques des grès vitrifiés: l'influence du quartz*, Silic. Ind. *15*, 219 (1950).

[6] F. WINKELMANN und O. SCHOTT, *Über thermische Widerstandskoeffizienten verschiedener Gläser*, Ann. Physik & Chem. *51*, 730 (1894).

Tab. 1. Steinzeug für die chemische Industrie

		Normalsteinzeug	Cordieritsteinzeug «TWB»
Typus		Ton-Feldspatmasse	Ton-Talkmasse
Garantie		Temperaturstoß 40 °C	Temperaturstoß 100 °C, in vielen Fällen mehr
		EMPA-Untersuchungsbericht	
		Nr. 30307/1951	Nr. 47547/1952
Physikalische Eigenschaften:*			
Raumgewicht	kg/cm³	2,27	2,26
Wasseraufnahme durch Evakuieren	%	0,1	0,3
Zugfestigkeit	kg/cm²	169	218
Biegungsfestigkeit	kg/cm²	335	459
Druckfestigkeit	kg/cm²	3890	3470
Elastizitätsmodul	t/cm²	748	865
Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient (zwischen 20 und 120 °C)	$\times 10^6$	4,3	1,5
Wärmeleitzahl	$\frac{\text{kcal}}{\text{h m °C}}$	ca. 1,0**	1,68

* Durch die EMPA gefundene Mittelwerte für normal hergestellte, entlüftete Prüfkörper. – Ausnahme:
** Schätzung des Verfassers.

Eine Möglichkeit zur Senkung des Wärmeausdehnungskoeffizienten besteht in der Einverleibung einer körnigen Kieselsäureglaskomponente in den Steinzeugkörper. In günstigen Fällen wird damit ein Ausdehnungskoeffizient um $2{,}7 \cdot 10^{-6}$ erreicht, was einen beachtlichen Fortschritt bedeutet. Quarz- oder Cristobalitrekristallisationen im SiO_2-Glas mit ihrer hohen Wärmedehnung können hier aber sehr störend wirken. Ferner führt oft der Einbau einer Kornkomponente mit sehr niedrigem Ausdehnungskoeffizienten (SiO_2-Glas) in einen normalen gebrannten Tonkörper mit relativ hoher Wärmedehnung zu einem starken Anwachsen der eingangs erwähnten Gefügespannungen und damit zu unliebsamen Porositätserscheinungen.

Eine andere Lösung bietet die Entwicklung einer Cordierit-Steinzeugmasse. Das Mg–Al-Silikat Cordierit, bekannt aus kristallinen Gesteinen und künstlichen Produkten (Industrieschlacken) besitzt einen sehr niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Nach GELLER und INSLEY[7] lassen sich auf der Basis des Cordierit-Chemismus kleine keramische Prüfkörper mit einem Ausdehnungskoeffizienten um $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ herstellen. – Cordierit-Massen sind in der Keramik wohl bekannt, doch lassen sie sich wegen ihres sehr kleinen Brennintervalls (der Differenz zwischen Dichtsinterungs- und Erweichungstemperatur) nicht leicht dicht brennen. Trotzdem kommen heute Cordierit-Steinzeugkörper (Leitungen, Gefäße und Apparate, auch sehr großer Abmessungen) auf den Markt, die bei bester Dichtigkeit einen sehr kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten ($\beta = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$) und damit hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit aufweisen. (Ein Beispiel für die Gegenüberstellung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften einer gewöhnlichen und einer temperaturwechselbeständigen Steinzeugmasse gibt Tab. 1). Temperaturstöße von 100 °C (und in vielen Fällen von einigen 100 °C) können diesem Material, auch in stetiger Wiederholung, nichts anhaben. In Verbindung mit der bekannten Korrosionsfestigkeit des Steinzeugs sichern diese Eigenschaften dem neuen Werkstoff mancherlei Anwendungsmöglichkeiten in vielen Betrieben der chemischen und ihr verwandten Industrien.

[7] R. F. GELLER und H. INSLEY, *Thermal Expansion of Some Silicates of Elements in Group II of the Periodic System*, J. Res. U.S. Bur. Stand 9, 35 (1932).

Der Energiehaushalt der Zellen*

Von Privatdozent Dr. med. Hugo Aebi

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern

Alle Gewebe, welche den tierischen wie auch den pflanzlichen Organismus aufbauen, bestehen teilweise oder ausschließlich aus Zellen. Als wichtigste Bausteine der lebenden Materie sind diese die eigentlichen Träger des Lebens. Sie stellen nicht nur in morphologischer, sondern auch in funktioneller Hinsicht eine in sich abgeschlossene Einheit dar. Eines der auffallendsten Merkmale der lebenden Zellen ist neben der Teilungsfähigkeit die Eigenschaft, sich selbst zu erhalten. Zur Erreichung dieses Hauptzieles sind sie befähigt, Energieumwandlungen derart vorzunehmen, daß sie die dabei umgesetzte Energie für ihren eigenen Bedarf diensthar machen können. Als bedeutendste Energiequelle dient den Pflanzenzellen das Sonnenlicht und den tierischen Zellen die in den Nahrungsstoffen enthaltene chemische Energie. Während die Pflanzen unter Verwendung von Lichtenergie und der Kohlensäure der Luft imstande sind, energiereiche Stoffe selbst herzustellen (z. B. Stärke, Eiweiß), müssen diese den tierischen Organismen in irgendeiner Form zugeführt werden[1]. Es stammen daher alle Bauelemente, aus denen sich die Nahrungsstoffe für Mensch und Tier zusammensetzen, entweder direkt oder auf Umwegen von Pflanzenzellen her. Daraus folgt, daß alle chemische Energie, welche wir mit unserer Ernährung zuführen, letzten Endes umgewandelte Sonnenenergie darstellt. Obwohl grundsätzlich alle Zellen denselben Gesetzen gehorchen, soll hier die Warmblüterzelle – das Bauelement unseres Körpers – in den Mittelpunkt der Betrachtung gestellt werden.

Die chemischen Umsetzungen, welche die Nahrungsstoffe in den Zellen erleiden, sind vorwiegend exergonische Reaktionen. Da nun nicht alle Energieformen einander gleichwertig sind, kommt der Art, auf welche diese Energie freigesetzt wird, entscheidende Bedeutung zu. Während z. B. Dampfmaschine und Benzinmotor nach dem «thermodynamischen Prinzip» arbeiten, bei welchem die umgesetzte Energie zunächst vollständig in Wärme umgewandelt wird, folgt die lebende Zelle einem ganz andern Grundsatz, dem sogenannten «chemo-dynamischen Prinzip».[2] Auf diesem Wege gelingt es der Zelle, die chemische Energie der Nahrungsstoffe direkt in sogenannte frei verfügbare Energie überzuführen. Dabei erleidet die Ausnützbarkeit der Energie selbst nach erfolgter Umwandlung keine wesentliche Einbuße. Dem in der Natur allgemein beobachteten Streben der Entropie nach einem maximalen Grenzwert vermag somit die lebende Zelle – wenigstens vorübergehend – Einhalt zu gebieten.

Aus der Tatsache, daß die Zellen zur Deckung ihres Energiebedarfes auf eine stetige Zufuhr von energiereichen Stoffen angewiesen sind, geht bereits hervor, daß zwischen ihnen und ihrer Umgebung ein reger Austausch von Materie bestehen muß. Man bezeichnet diesen Vorgang, der allen lebenden Geweben eigen ist, als den «Stoffwechsel», und unterscheidet hierbei zwischen dem Stoffwechsel der Betriebsstoffe und einem Stoffwechsel der Baustoffe. Eine scharfe Grenzziehung zwischen diesen beiden Gruppen ist indessen nicht möglich, denn viele von ihnen (z. B. Eiweiße) dienen beiden Zwecken zugleich. Diese kontinuierlich erfolgende Auswechslung von Material bei gleichbleibender Form und Struktur stellt ein Charakteristikum des Lebens dar. Die Verwendung von Isotopen hat zur Erforschung dieser Stoffwechselvorgänge in reichem Maße beigetragen (besonders ^{14}C, ^{15}N und ^{32}P).[3,4] Die erhaltenen Resultate führen zu einer Vorstellung, wie sie in Abb. 1 zum Ausdruck kommt. Dieser liegt die Annahme zugrunde, daß die aus «schwarzen» Molekülen aufgebaute Person, von dem mit «heute» bezeichneten Moment an ausschließlich «weiß» markierte Nahrungsstoffe zu sich nimmt. Die hieraus gewonnene Erkenntnis hat zum Ausspruch geführt, daß wir uns buchstäblich «durch die Materie hindurchessen» und man bezeichnet dieses Geschehen, dem Vorschlag von Schoenheimer folgend, als den «dynamischen Zustand der Körperbestandteile».[5]

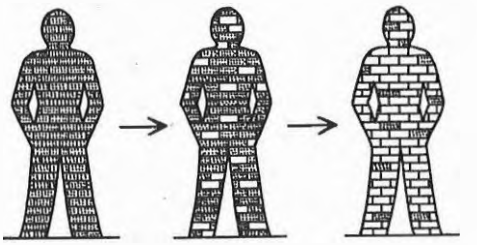


Abb. 1. Der Aufbau unseres Körpers

* Gekürzte Fassung der am 30. Mai 1953 an der Universität Bern gehaltenen Antrittsvorlesung.

[1] Das Problem der Photosynthese und des Lichtquantenbedarfes ist besonders von O. Warburg studiert worden; vgl. Z. physik. Chem. *102*, 236 (1922), *106*, 191 (1923); Science *110*, 225 (1949); Biochim. Biophys. Acta *12*, 356 (1953).

[2] S. Edlbacher, a) *Chemische Grundprinzipien des Lebens*, Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel *53*, 285 (1942); b) *Das Ganzheitsproblem in der Biochemie*, Experientia *2*, 7 (1946).

[3] G. Hevesy, *Radioactive Indicators*, Interscience Publishers, New York 1948.

[4] F. Leuthardt, *Die Methoden zur Erforschung des Intermediärstoffwechsels*, in S. Edlbacher und F. Leuthardt, *Lehrbuch der physiologischen Chemie*, 10. Auflage, S. 230–43; Verlag de Gruyter, Berlin 1952.

[5] R. Schoenheimer, *The Dynamic State of Body Constituents*, Harvard University Press, Cambridge (Mass.) 1942.

Der Stoffwechsel von Mensch und Tier läßt sich mit Hilfe verschiedener Methoden verfolgen: Die am häufigsten angewandte Methode der indirekten Kalorimetrie besteht in einer Bestimmung der Atmung, d. h. des Gaswechsels. Die Größe des Sauerstoffverbrauches und der Kohlensäureausscheidung ermöglicht dann einen Rückschluß auf die Menge der insgesamt umgesetzten Energie. Um den Atmungsvorgang eines kleinen Zellverbandes zu verfolgen, bedarf es besonderer Mikromethoden, welche vor allem von WARBURG in den Jahren 1920–1930 ausgearbeitet worden sind.[6,7] Mit deren Hilfe kann die Atmung von 0,2 bis 0,6 mm dicken überlebenden Gewebsschnitten mit erstaunlicher Genauigkeit verfolgt werden. Die in Abb. 2 schematisch dargestellte «Gewebsatmung» umfaßt die folgenden Vorgänge: 1. die aktive Aufnahme von Substraten, wie z. B. von Glucose, Fettsäuren und Aminosäuren, aus dem Blutplasma, welches in den Kapillargefäßen an den Zellen vorbeiströmt, 2. die Aufnahme von Sauerstoff, welcher in den roten Blutkörperchen (an Hämoglobin gebunden) auf dem gleichen Wege herantransportiert wird, 3. die Abgabe der Kohlensäure, das Endprodukt der Gewebsatmung, und 4. die Wegschaffung weiterer Stoffwechselprodukte (wie z. B. Harnstoff und dessen Vorstufen; Harnsäure). Trotz diesem ständigen Stoffaustausch weist die einzelne Zelle eine

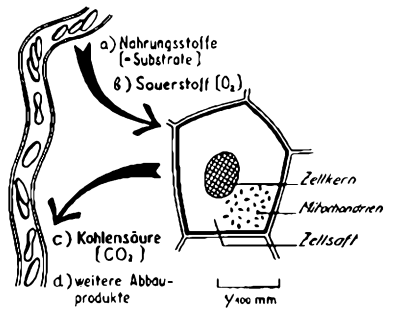


Abb. 2. Die Atmung der Zellen

ziemlich konstant bleibende chemische Zusammensetzung auf. Da sich die einander entgegengesetzt gerichteten Austauschvorgänge die Waage halten, verharrt die Zelle in einem Zustand scheinbarer Ruhe. Man bezeichnet dies als ein Fließgleichgewicht oder als stationären Zustand. In thermodynamischer Hinsicht stellt die Zelle nach BERTALANFFY[8] ein sogenanntes «offenes System» dar, welches zu seiner Bewahrung einer ständigen Energiezufuhr bedarf.

Bei den sich im Zellinnern abspielenden Oxydationsvorgängen handelt es sich vor allem um eine Dehydrierung der relativ H_2-reichen Substrate. Daher ist der «kalorische Brennwert», der ein leicht bestimmbares Maß für den Energiegehalt eines Nahrungsstoffes darstellt, in erster Linie durch den Wasserstoffgehalt bestimmt, und nicht – wie oft angenommen wird – durch den Gehalt an Kohlenstoff. Der in Abb. 3 dargestellte Vergleich zwischen Kohlehydrat, Fett und Eiweiß bezüglich Nährwert und H-Gehalt bekräftigt diese Anschauung. So sind die Fette eben gerade wegen ihres hohen Wasserstoffgehaltes zu den energiereichsten, d. h. kalorienreichsten Nahrungsmitteln zu zählen.

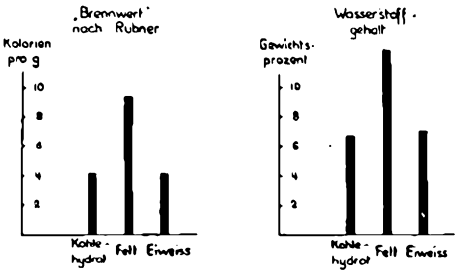


Abb. 3. Nährwert und Wasserstoffgehalt verschiedener Nahrungsstoffe

Bei der Dehydrierung des in der Nahrung in gebundener Form vorliegenden Wasserstoffes durch die lebende Zelle kommt es zwar wie bei der Knallgasreaktion zu einer Vereinigung von Wasserstoff mit dem Sauerstoff. Der große, dabei umgesetzte Energiebetrag wird indessen nicht auf einmal frei, sondern allmählich in kleinen Portionen. Dieser serpentinenartig gewundene Reaktionsablauf, bei welchem viele Zwischenstufen durchschritten werden müssen, erfordert einerseits kompliziert gebaute Regulationsmechanismen; er ermöglicht andererseits den Zellen, die dabei nach und nach freiwerdende Energie rationeller auszunützen, als die modernsten Maschinen dazu in der Lage sind.

Zu dieser wunderbaren Leistung wird die Zelle durch das harmonische Zusammenspiel einer großen Zahl von Fermenten befähigt. Die Wirkungsweise dieser Biokatalysatoren muß man sich so vorstellen, daß sich diese mit der zu spaltenden Verbindung, dem sogenannten Substrat, zu äußerst labilen Gefügen, dem sogenannten Enzymsubstratkomplex, verbinden[9,10]. In manchen Fällen wird eine Vereinigung an je zwei Haftstellen, d. h. die Bildung eines Ringschlusses[11], angenommen. Dadurch erfährt das Substratmolekül eine Auflockerung seines Gerüsts und zerfällt in zwei oder mehr Teile. Das Ferment trennt sich nun von den entstandenen Spaltprodukten; es ist frei und kann sich wiederum mit einem noch ungespalteten Substratmolekül vereinigen. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Kreisprozeß abläuft, ist sehr groß. Die «Umsatzzahl» – ein Maß hiefür – beträgt z. B. bei der Cytochromoxydase 2300000 min^{-1}.[12] Dies

[6] O. WARBURG, *Über den Stoffwechsel der Tumoren*. Springer-Verlag, Berlin 1926.

[7] W. W. UMBREIT, R. H. BURRIS und J. F. STAUFFER, *Manometric Techniques and Tissue Metabolism*, 2. Auflage, Burgess Publishing Co., Minneapolis 1949.

[8] L. v. BERTALANFFY, *The Theory of Open Systems in Physics and Biology*, Science *111*, 23 (1950).

[9] J. B. S. HALDANE, *Enzymes*, Longmans, London 1930.

[10] B. CHANCE, *Enzyme—Substrate Compounds*, Advances Enzymol. *12*, 153 (1951).

[11] Vgl. z. B. H. AEBI, Helv. Chim. Acta *32*, 464, 2273 (1949).

[12] M. R. EVERETT, *Medical Biochemistry*, 2. Auflage, Hoeber, Philadelphia, 1948 (Tab. S. 81).

erklärt die erstaunlich große Wirksamkeit der Fermente, welche in den einzelnen Zellen in nur verschwindend kleiner Menge vorkommen.

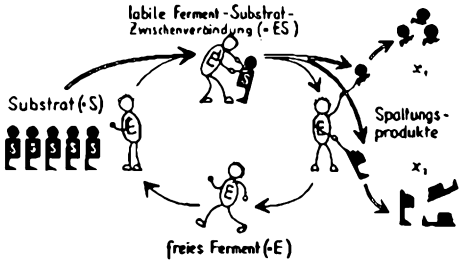


Abb. 4. Wirkungsweise eines Fermentes (nach HALDANE)

Welches ist nun die Wirkungsweise der Dehydrasen, welche für die Zellatmung von besonderer Bedeutung sind? Diese lösen den Wasserstoff von den Substraten ab und übernehmen ihn selbst. Sie behalten den Wasserstoff jedoch nicht, sondern geben ihn an andere Dehydrasen weiter. Es sind vor allem drei solcher Systeme, welche den vom Substrat abgelösten Wasserstoff weitertransportieren. Das Pyridin-Nucleotid-Enzym, welches als Wirkungsgruppe die Codehydrase enthält, übernimmt als erstes den Wasserstoff vom Substrat und überträgt ihn auf das Alloxazin-Nucleotid-Enzym, das alte «gelbe» Atmungsferment; von diesem wird der Wasserstoff schließlich auf die Cytochromreductase, das neue «gelbe» Atmungsferment, übertragen. Ein jedes dieser Fermente kann sowohl in der oxydierten wasserstoffarmen Form als auch in der reduzierten Form, d. h. mit angehängtem Wasserstoffballast, vorkommen.

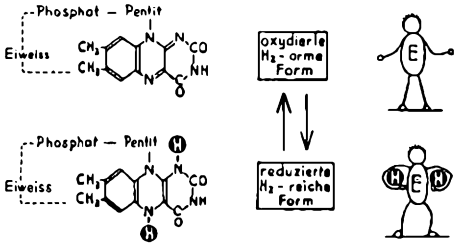


Abb. 5. Struktur der Dehydrasen
(Beispiel: altes «gelbes» Atmungsferment von WARBURG)

Vor der Verfolgung des weiteren Schicksals des Wasserstoffs soll kurz erörtert werden, auf welche Weise und wo dieser von den Substraten abgelöst wird. Die Übertragung des Wasserstoffes von den energieliefernden Substraten, wie Zucker und Fettsäuren, auf die Dehydrasen geschieht vorwiegend im sogenannten Tricarbonsäurezyklus oder dem KREBS-Zyklus, wie er meist – seinem Entdecker zu Ehren – genannt wird[13,14,15].

[13] H. A. KREBS, *The Intermediary Stages in the Biological Oxidation of Carbohydrate*, Advances Enzymol. *3*, 191 (1943).

[14] M. MARTIUS und F. LYNEN, *Probleme des Citronensäurecyclus*, Advances Enzymol. *10*, 167 (1950).

[15] *Symposium sur le cycle tricarboxylique*, 2e Congrès International de Biochimie, Edition Seden, Paris 1952.

Dieser in sich geschlossene Kreisprozeß besteht aus mindestens neun hintereinandergeschalteten, aber gleichzeitig ablaufenden Teilreaktionen. Er ist vergleichbar mit einem Mühlrad, welches gespiesen wird von einem kontinuierlich zufließenden Strom von nur «grob zerkleinerten» Substratmolekülen, in Form der in Abb. 6 oben links dargestellten Brenztraubensäure und der «aktivierten» Essigsäure. Die Brenztraubensäure – als

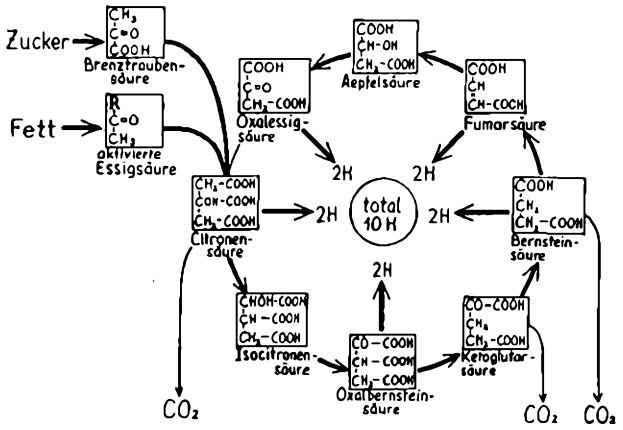


Abb. 6. Der Tricarbonsäurezyklus

Zwischenprodukt des Kohlehydratstoffwechsels – darf zu Recht als halbiertes Zuckerteilchen, die Essigsäure als Bruchstück eines Fettsäuremoleküls angesehen werden. Die letztere kommt allerdings nicht frei, sondern in gebundener Form als acetyliertes Co-Enzym A vor. Eines dieser Bruchstücke kann sich mit einem Molekül Oxalessigsäure vereinigen, wobei Citronensäure entsteht. Diese wird nun in zahlreichen Zwischenstufen oxydiert, bis wieder Oxalessigsäure daraus entstanden ist. Auf diesem Weg kommt es zur stufenweisen Ablösung von total zehn Wasserstoffatomen. Ferner entstehen dabei zwei bzw. drei Moleküle Kohlensäure, das gleichsam wertlos gewordene Endprodukt der zugeführten Energieträger.

Der weitere Weg, den der Wasserstoff nach Ablösung vom Substrat beschreitet, ist in Abb. 7 schematisch dargestellt. Durch Vermittlung der Dehydrasen wird dieser in den Reaktionen A und B dem Sauerstoff entgegengeführt. Dabei wird der Wasserstoff bei jedem Schritt etwas energieärmer, erkennbar am graduellen Absinken des Redoxpotentials. Schließlich reagiert der Wasserstoff mit dem Cytochrom-Cytochromoxydase-System, wobei er diesem ein Elektron abgibt. Einen analogen Weg legt der vom Hämoglobin in die Gewebe transportierte Luftsauerstoff zurück. Er gelangt durch freie Diffusion von den Kapillaren aus in die umliegenden Zellen und wird dort (in Reaktion *E*) gleichfalls vom Cytochrom-Cytochromoxydase-System aufgenommen. Durch Elektronenverschiebungen in diesem System werden Wasserstoff und Sauerstoff in Ionen umgewandelt. Da dem Wasserstoff in den vielen vorangehenden Stufen bereits ein beträchtlicher Teil der ihm innewohnenden Energie entzogen worden ist, verläuft diese Vereinigung von

Wasserstoffionen und Sauerstoffion ohne große Freisetzung von Energie. Die beiden sauerstoffübertragenden Fermente Cytochrom und Cytochromoxydase sind wie

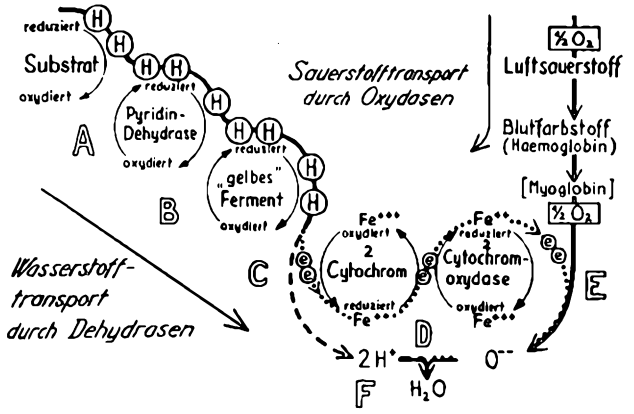


Abb. 7. Das Zusammenspiel von wasserstoffübertragenden und sauerstoffübertragenden Fermenten

das Hämoglobin eisenhaltig und rot gefärbt. Ihnen und dem Myoglobin verdankt das vom Blut befreite Muskelfleisch seine zart rosarote Farbe.

Wie aus Abb. 7 weiter hervorgeht, kommen auch diese Oxydasen in je einer reduzierten und oxydierten Form vor. Bei jedem durchschrittenen Kreisprozeß ändert das Eisen dieser Fermente infolge Elektronenaufnahme bzw. -abgabe von der reduzierten zweiwertigen in die oxydierte dreiwertige Stufe. Zunächst reagiert die oxydierte Form des Cytochroms mit dem reduzierten, d. h. mit Wasserstoff beladenen «gelben Ferment» gemäß Reaktion *C*. Das «gelbe» Ferment gibt dabei den Wasserstoff an das Cytochrom ab, welches seinerseits durch diese Wasserstoffaufnahme reduziert wird. Das Cytochrom behält aber vom Wasserstoffatom lediglich ein Elektron für sich, während der Rest als freies Wasserstoffion zurückbleibt. Vom Cytochrom auf die Cytochromoxydase wird nun nicht mehr Wasserstoff, sondern lediglich ein Elektron verschoben. Das «rote» Atmungsferment, die Cytochromoxydase, ist das letzte Glied in dieser langen Kette von Atmungsfermenten. Es ist das einzige von allen, welches autoxydabel ist, d. h. das mit dem Luftsauerstoff direkt reagieren kann. Dabei kommt es, wie in Reaktion *E* dargestellt ist, zu einer Ionisierung des Sauerstoffs als Folge der Elektronenverschiebung vom roten Atmungsferment auf den Sauerstoff. Als Endprodukt tritt schließlich in Reaktion *F* Wasser auf, welches durch Vereinigung zweier Wasserstoffionen mit einem Sauerstoffion entsteht. Dieses harmonische Zusammenspiel vieler Fermentsysteme, welches mit einem komplizierten Uhrwerk verglichen werden kann, läuft praktisch ohne Unterbruch in jeder lebenden Zelle ab.

Die im zusammenfassenden Schema zum Ausdruck gebrachte Auffassung von der Zellatmung ist in dieser Form erst vor ungefähr zwanzig Jahren angenommen worden. Entscheidendes dazu haben vor allem vier Forscher beigetragen: WIELAND[16] und THUNBERG[17] erkannten die Bedeutung der Dehydrierungsvorgänge bei der Zellatmung, während WARBURG[18] das nach ihm benannte eisenhaltige «rote Atmungsferment» und KEILIN[19] die Cytochrome entdeckt und erforscht hat. Diese beiden Forscherpaare und deren Mitarbeiter haben einander zwar längere Zeit bekämpft, weil jede Gruppe den von ihnen untersuchten Fermenten allgemeine und ausschließliche Bedeutung beimessen und die Thesen der andern nicht wahrhaben wollte[20]. So stritt THUNBERG zunächst das allgemeine Vorkommen sauerstoffübertragender Fermente in den Zellen ab, während WARBURG – einer der größten Biochemiker unserer Zeit – diesem mit seinem bekannten Ausspruch entgegnete: «Im Leben siegt das Eisen.» Es entbehrt nicht einer gewissen Ironie des Schicksals, daß es ausgerechnet WARBURG selbst gewesen ist, der durch die Entdeckung des wasserstoffübertragenden gelben Fermentes[21] seinem Widersacher THUNBERG ein gewichtiges Argument in die Hände gespielt hat. Man weiß heute, daß beide bis zu einem gewissen Grad recht hatten und daß die Lehren beider durchaus miteinander vereinbar sind: sowohl die Dehydrasen WIELANDS und THUNBERGS als auch die Oxydasen WARBURGS und KEILINS haben ihren Platz im heute akzeptierten Schema gefunden[22].

Auf welche Weise verwerten nun die Zellen die Energie, welche bei der stufenweise erfolgenden Dehydrierung der Nahrungsstoffe frei wird? Dieses Problem ist selbst heute noch nicht völlig geklärt. Man weiß lediglich, daß die Energie zunächst in eine einheitliche und allgemein verwertbare Energieform umgewandelt werden muß, bevor sie von den Zellen für Leistungen irgendwelcher Art verwendet werden kann. Die großen Vorteile, welche der Besitz einer einzigen, überall umwechselbaren und gerne akzeptierten «Währung» mit sich bringt, bedürfen wohl keiner weiteren Erklärung. Die Energieform, welche für alle Bedürfnisse der Zelle direkt verwendbar ist, wird dargestellt durch die energiereiche Phosphatbindung (= ~ P)[23,24]. Es gibt eine ganze Anzahl von Phosphorsäureverbindungen, welche diese Bindungsform aufweisen. Ihren beträchtlichen Ener-

[16] H. WIELAND, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge*, Ergebn. Physiol. *20*, 477 (1922).

[17] T. THUNBERG, *Biologische Aktivierung, Übertragung und endgültige Oxydation des Wasserstoffs*, Ergebn. Physiol. *39*, 76 (1937).

[18] O. WARBURG, *Über Eisen, den sauerstoffübertragenden Bestandteil des Atmungsferments*, Biochem. Z. *152*, 479 (1924).

[19] D. KEILIN, Proc. Roy. Soc. Series B, *98*, 312 (1925), *100*, 129 (1926), *106*, 418 (1930).

[20] Siehe z. B. O. WARBURG und W. CHRISTIAN, Biochem. Z. *266*, 377 (1933), bes. S. 404/5.

[21] O. WARBURG und W. CHRISTIAN, Biochem. Z. *242*, 206 (1931), *254*, 438 (1932).

[22] Zusammenfassende Darstellung: H. A. LARDY, *Respiratory Enzymes*, Burgess Publishing Co., Minneapolis 1949.

[23] F. LIPMANN, *Metabolic Generation and Utilisation of Phosphate Bond Energy*, Advances Enzymol. *1*, 99 (1941).

[24] N. O. KAPLAN, *Thermodynamics and Mechanism of the Phosphate Bond*, in J. B. SUMNER und K. MYRBÄCK, *The Enzymes*, Academic Press, New York 1951, Bd. 2, S. 55.

giegehalt verdanken diese Stoffe dem Umstand, daß dem in ihnen vorkommenden Phosphat eine Bindungsart aufgezwungen worden ist, welche sich nur unter Aufwendung großer Energiebeträge erzielen läßt. Je ausgeprägter die Säurenatur des mit dem Phosphat verbundenen Partners, desto größer ist in der Regel der Energiebetrag, der bei der Spaltung dieser Bindung freigesetzt wird.

Mit Abstand die bedeutendste dieser Verbindungen ist die Adenosintriphosphorsäure (= ATP). Diese verdankt ihren hohen Energiegehalt von ca. 12000 cal/Mol dem Umstand, daß die endständige Phosphatgruppe an die saure OH-Gruppe eines zweiten (bzw. dritten) Phosphatrestes gebunden ist. Da das Anhängen dieses endständigen Phosphatrestes viel Energie erfordert, dessen Abspaltung aber auch viel Energie freisetzt, kann diese Bindung wohl mit der Spannung bzw. Entspannung einer Feder verglichen werden. Die der ATP innewohnende Energie hat nun den Vorteil, wegen ihrer Konzentrierung allgemein und momentan verfügbar zu sein. Im Gegensatz zur ATP ist z. B. Glucose-6-phosphat – stets im Hinblick auf die Phosphatbindung – als energiearm zu bezeichnen (ca. 3000 cal/Mol).

Der oxydative Abbau der Nahrungsstoffe wie auch die Bildung energiereicher Phosphatverbindungen geschieht nicht überall im Zellinnern. Diese Vorgänge, welche für die Lebensfähigkeit der Zellen von zentraler Bedeutung sind, werden von Spezialisten besorgt, welche im Protoplasma der meisten Zellen – allerdings in verschiedener Gestalt und Menge – vorkommen. In den Leber- und Nierenzellen finden sie sich als Mitochondrien, kleine Gebilde von länglicher Gestalt, deren Durchmesser etwa 0,5 bis 2 μ beträgt. Diese sind somit im Mikroskop bei starker Vergrößerung eben noch gut erkennbar. Die Mitochondrien müssen wegen ihres großen Reichtums an Fermenten und energiereichem Phosphat als die eigentlichen Brennpunkte des Stoffwechsels angesehen werden[25]. Mit Hilfe der in den letzten Jahren entwickelten Methoden der fraktionierten Zentrifugierung ist es möglich geworden, die Mitochondrien aus dem Gesamtgewebe zu isolieren und das Verhalten dieser Stoffwechselspezialisten im Reagensglas zu studieren[26]. Dabei hat es sich gezeigt, daß jene Gebilde bei der Transformierung der Energie von Wasserstoff in die Phosphatbindung äußerst haushälterisch zu Werke gehen. Obwohl die Mitochondrien durch die Isolierungsprozedur und die Aufbewahrung außerhalb der Zellen zweifellos geschädigt werden, ergeben die auf Grund solcher Experimente angestellten Berechnungen eine relativ geringe Verlustmarge. So werden z. B. bei der Verbrennung von 1 Mol Brenztraubensäure 280 kcal frei. Die isolierten Mitochondrien sind demgegenüber beim oxydativen Abbau dieser Verbindung in der Lage mindestens 15 Mol einer energiereichen Phosphatverbindung daraus herzustellen. Da deren Energiegehalt 12–16 kcal/Mol beträgt, beläuft sich die Ausbeute an frei verfügbarer Energie auf das Fünfzehnfache, somit auf mindestens 180 bis 240 kcal, d. h. auf rund 70–90%, was im Vergleich zu technischen Energietransformationen als recht gut bezeichnet werden darf.

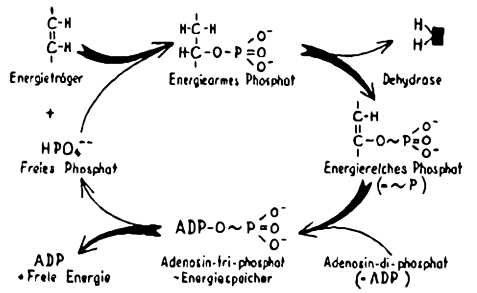


Abb. 8. Energieübertragung von Wasserstoff auf Phosphat (oxydative Phosphorylierung, nach LIPMANN)

Auf die Frage, wie die Mitochondrien diese Transformation zustande bringen, kann noch keine klare Antwort gegeben werden. Auf Grund seiner Forschungen hat LIPMANN das in Abb. 8 wiedergegebene hypothetische Schema aufgestellt[27]. Aus dieser Reaktionsfolge kann entnommen werden, daß es dann zur Umwandlung der energiearmen Phosphatbindung in eine energiereiche kommt, wenn dem Kohlenstoffgerüst des Partners zwei Wasserstoffatome entzogen werden. Diese Dehydrierung bewirkt gleichsam eine Aufladung der Phosphatbindung mit Energie bzw. eine Spannung der Feder. Die dabei entstandene energiereiche Bindungsart kann durch den Vorgang der Transphosphorylierung ohne weiteres auf andere Verbindungen, z. B. die ATP, übertragen werden. Wenn nun irgendwo in einem Gewebe eine Arbeit verrichtet werden muß, dann wird die Energie dadurch beschafft, daß eine entsprechende Menge dieser Substanz gespalten wird. Die dabei freigewordenen Spaltprodukte, das sogenannte Adenosin-di-Phosphat, und das freie Phosphat können nun von neuem in diese Reaktionen eingreifen. Damit wird diese Reaktionsfolge in sich zu einem Kreisprozeß, dem sogenannten Phosphatzyklus, geschlossen.

Für die Energie, welche bei der Spaltung jener Phosphatbindungen frei verfügbar wird, bestehen zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten. Die Zellen benötigen sie einerseits für die Synthese von Bau- und Reservestoffen. Synthetische Prozesse dieser Art, welche Energie verbrauchen, sind z. B. die Bildung des Glykogens aus Zucker in den Leberzellen oder die Fettsynthese aus Acetatradikalen, zu welcher die meisten Gewebe befähigt sind. Andererseits wird diese Substanz von den

[25] *Mikroskopische und chemische Organisation der Zelle* (Referate, gehalten am 2. Colloquium der deutschen Gesellschaft für physiologische Chemie), Springer-Verlag, Berlin 1952.

[26] W. C. SCHNEIDER und G. H. HOGEBOOM, *Cytochemical Studies of Mammalian Tissues: The Isolation of Cell Components by Differential Centrifugation*, A Review, Cancer Res. *11*, 1 (1951).

[27] F. LIPMANN, *Metabolic Process Patterns, in Currents in Biochemical Research*, Interscience Publishers, New York 1946.

Zellen zur Ausführung ihrer spezifischen Leistungen verbraucht. Die ATP ist z. B. diejenige Verbindung, welche die Muskelfasern in die Lage versetzt, vom erschlafften Zustand in den kontrahierten überzugehen. Sie ist gleichsam der Treibstoff der Muskelmaschine. Auch die von den Belegzellen der Magenschleimhaut abgesonderte Salzsäure, welche für die Verdauung der Eiweiße von großer Bedeutung ist, verdankt ihre Entstehung mit großer Wahrscheinlichkeit dem Zerfall energiereicher Phosphatverbindungen[28].

Schließlich muß noch ein dritter, ebenso wichtiger Verwendungszweck der ATP erwähnt werden. Kleine Mengen dieser Verbindung werden nämlich in fast allen Geweben ununterbrochen gespalten und die dabei freiwerdende Energie dazu verwendet, um die äußerst labile Struktur der lebenden Zellen vor einem Zerfall zu schützen. Auch die zwischen dem Zellinneren und der umgebenden Zwischenzellflüssigkeit bestehenden Konzentrationsunterschiede, welche für ein gesundes Gewebe typisch sind, können nur durch energieverbrauchende «Pumpenmechanismen» aufrechterhalten werden. Eine besonders wichtige Rolle spielt die Natriumpumpe bei der Erregungsleitung im Nerven[29]. Die für alle diese Zwecke verausgabte Energie dient letzten Endes als Wärme zur Aufrechterhaltung der Körpertemperatur. Die für diesen dritten Aufgabenkreis aufzuwendenden Energiebeträge sind recht beträchtlich – größer, als allgemein angenommen; sie müssen sowohl bei Arbeit als auch bei völliger Ruhe dafür ausgegeben werden, das Leben jeder einzelnen Zelle zu erhalten.

Zum Schluß sei der Organismus als Ganzes betrachtet. Dabei dürfte es von Interesse sein, den Energieumsatz der einzelnen Zellen, d. h. die Gewebsatmung, demjenigen des intakten Organismus, d. h. dem sogenannten Grundumsatz, gegenüberzustellen. Beide Größen lassen sich durch Ermittlung des Sauerstoffverbrauches gut erfassen. Dabei zeigt sich zunächst, daß die einzelnen Gewebsarten, entsprechend ihrer unterschiedlichen Funktion, einen Energieumsatz aufweisen, der in außerordentlich weiten Grenzen schwankt[30,31]. In Abb. 9 sind die wichtigsten Gewebsarten aufgeführt, nnd zwar ranglistenartig nach abnehmender Gewebsatmung geordnet. Es ist daraus zu ersehen, daß die inneren Organe den intensivsten Stoffwechsel aufweisen; vor allem Nieren und Leber, welche man mit Recht als das chemische Laboratorium unseres Körpers bezeichnen darf. Auch Herz und Gehirn weisen einen überdurchschnittlich großen Sauerstoffverbrauch auf, was angesichts der lebenswichtigen Funktion dieser Organe verständlich ist.

An letzter Stelle dieser Aufzählung figuriert das Blut, gleichsam als Symbol der Selbstlosigkeit. Allen andern Geweben führt es den zum Leben erforderlichen Sauerstoff durch die Schlagadern und Haargefäße zu; es selbst behält dagegen praktisch nichts für seinen eigenen Bedarf zurück.

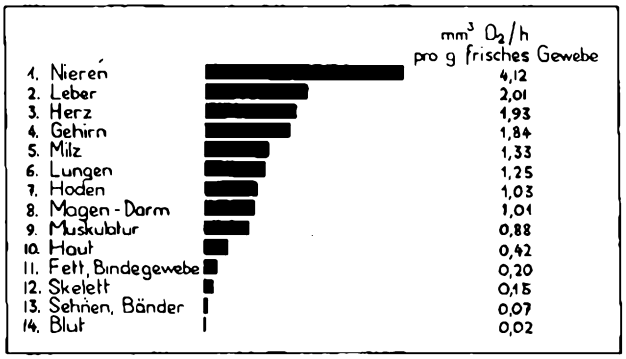


Abb. 9. Die Gewebsatmung der einzelnen Organe (Ratte; nach FIELD, BELDING und MARTIN)

Wird die unterschiedliche Größe der Organe mitberücksichtigt, dann bekommt diese Reihenfolge ein völlig anderes Aussehen. Mit Abstand an erster Stelle steht dann die Muskulatur, welche beim Menschen mehr als ein Drittel des Körpergewichtes ausmacht (Abb. 10). Ihr Sauerstoffverbrauch beläuft sich selbst im Zustand relativer Ruhe auf ungefähr 50% des Gesamtenergieumsatzes. An zweiter Stelle folgt die Leber, auf welche rund 15% entfallen. Diesen überraschend großen Anteil am Gesamtenergieumsatz verdankt die Leber, deren Gewicht nur rund 2% des Körpergewichtes ausmacht, ihrem äußerst intensiven Stoffwechsel. Zählt man schließlich die für die einzelnen Organe berechneten absoluten Atmungsgrößen zusammen, dann ergibt sich als Summe ein Sauerstoffverbrauch, der mit dem am Lebenden bestimmten Ruheumsatz in befriedigender Weise, d. h. innerhalb 10–20%, übereinstimmt[30].

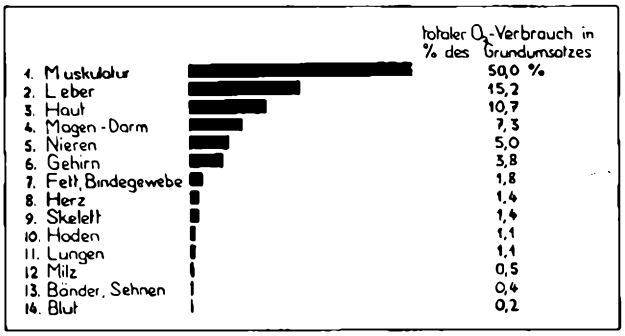


Abb. 10. Der Anteil der einzelnen Organsysteme am Gesamtumsatz

Angenommen, der tägliche Energieumsatz betrage 2800 kcal, was für einen geistig arbeitenden Menschen von mittlerer Größe zutreffen dürfte[32], dann entspräche

[28] R. E. DAVIES, *The Mechanism of Hydrochloric Acid Production by the Stomach*, Biolog. Rev. *26*, 87 (1951).

[29] Vgl. R. STÄMPFLI, *Bau und Funktion isolierter markhaltiger Nervenfasern*, Ergebn. Physiol. *47*, 71 (1952).

[30] J. FIELD jun., S. BELDING und A. MARTIN, *An Analysis of the Relation between BMR and Summated Tissue Respiration in the Rat*, J. Cell. Comp. Physiol. *14*, 143 (1939).

[31] H. A. KREBS, *Body Size and Tissue Respiration*, Biochim. Biophys. Acta *4*, 249 (1950).

[32] K. LANG und O. F. RANKE, *Stoffwechsel und Ernährung*, Springer-Verlag, Berlin 1950.

dieser Umsatz einem täglichen Sauerstoffverbrauch von etwa 600 l oder der Oxydation von etwa 40 Grammatomen Wasserstoff, einer Menge, welche beispielsweise in 300 g Fett oder 680 g Zucker enthalten ist. Bei Umwandlung dieses Energiebetrages in energiereiches Phosphat resultieren insgesamt 60 Mol einer solchen Verbindung. Im menschlichen Körper läßt sich jedoch gleichzeitig nur ein minimaler Bruchteil dieser berechneten Menge finden, nämlich etwa 0,15 Grammoleküle (entsprechend einer ATP-Menge von ca. 80 g).[33] Davon entfällt der größte Teil auf das ATP-reichste Organ, den quergestreiften Muskel, der einen ATP-Gehalt von 2–3 g pro kg Frischgewebe aufweist[34]. Daraus muß geschlossen werden, daß der Organismus ein und dasselbe Teilchen wiederholt zur Energieumwandlung und Energiespeicherung benützt. Auf Grund dieser Daten läßt sich schätzen, daß die «Feder» der in den Zellen vorhandenen ATP ohne jeden Unterbruch durchschnittlich alle drei bis vier Minuten gespannt und wieder entladen wird. Dieser Vergleich vermittelt eine anschauliche Vorstellung von der Intensität des Phosphatumsatzes im intermediären Stoffwechsel der Warmblüterzelle. Er unterstreicht aber auch die zentrale Stellung, welche der energiereichen Phosphatbindung bei der Transformierung der chemischen Energie in die vielfältigen Lebensäußerungen zukommt.

[33] Berechnet auf Grund von Angaben aus HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse*, Bd. 5, 10. Auflage (Tab. S. 497 und 549), Springer-Verlag, Berlin 1953.

[34] K. LOHMANN und PH. SCHUSTER, Biochem. Z. *272*, 24 (1934), *282*, 104 (1935), *294*, 183 (1937).

Chronique Chronik Cronaca

Akademische Ehrungen. Anläßlich der Jahresfeier der Eidgenössischen Technischen Hochschule wurde Herrn Dr. phil. RUDOLF MAAG, dem Leiter der Chemischen Fabrik Dr. R. Maag AG. in Dielsdorf, die Würde eines Doktors der Naturwissenschaften ehrenhalber verliehen. Die Ehrung erfolgte in Anerkennung seiner Pionierarbeit auf dem Gebiete der Erforschung und Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschädlingen. – Dr. KUNO MEYER, Basel, wurde auf der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lugano in Anerkennung seiner Arbeiten über herzaktive Krötengifte der MAX-HARTMANN-Preis verliehen. – Die deutsche Pharmakologische Gesellschaft hat Prof. Dr. ROLF MEIER, Basel, zu ihrem Ehrenmitglied ernannt. D. W.

Prof. Dr. K. W. F. KOHLRAUSCH, Vorstand des physikalischen Instituts der TH Graz, Mitglied zahlreicher wissenschaftlicher Gesellschaften, besonders bekannt durch seine Arbeiten über den Ramaneffekt, ist im Alter von 69 Jahren gestorben. – A. SIEGFRIED, Präsident des Verwaltungsrates der AG. vorm. B. Siegfried, Zofingen, starb im Alter von 63 Jahren. D. W.

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

Schweizerisches Chemiker-Register

Zu Jahresbeginn ist das Schweizerische Chemiker-Register eröffnet worden.

Um allen Mitgliedern sowie den Chemikern unter unseren Abonnenten, welche für die Eintragung in Frage kommen und sich eintragen lassen möchten, die Anmeldungsformalitäten zu erleichtern, werden der vorliegenden Ausgabe der Chimia ein Separatdruck der Bestimmungen über das Schweizerische Chemiker-Register, ein Anmeldeformular und ein Einzahlungsschein für die Anmelde- und Prüfungsgebühren beigelegt.

Wir bitten alle Chemiker, welche sich zur Eintragung in das Schweizerische Chemiker-Register anmelden wollen, die *Zulassungsbedingungen* des Reglementes sorgfältig zu studieren, damit Fehlanmeldungen tunlichst vermieden werden.

Im Hinblick darauf, daß speziell in den ersten Monaten nach der Eröffnung des Registers mit einem großen Eingang von Anmeldungen gerechnet werden muß, bitten wir die Interessenten der Gruppe B höflich, ihre Anmeldungen erst nach dem 1. April 1954 einreichen zu wollen.

Schweiz. Chemiker-Verband Schweiz. Chemiker-Kammer

Registre suisse des Chimistes

Le Registre suisse des Chimistes a été ouvert au début de cette année.

Pour faciliter les formalités de demandes d'inscription au Registre des membres de l'Association Suisse des Chimistes et des Chimistes abonnés au Chimia, répondant aux exigences du Règlement, nous joignons au présent numéro du Chimia un tirage à part du Règlement du Registre, un formulaire de demande d'inscription et un formulaire de compte de chèques postaux pour les taxes prévues à l'article 14.

Nous prions tous les Chimistes qui désirent demander leur inscription au Registre suisse des Chimistes de bien vouloir étudier, avec soin, les *conditions d'admission* prévues dans le Règlement de façon à éviter des erreurs éventuelles.

Comme il est à prévoir qu'un très grand nombre de demandes d'inscription nous parviendra, dans les premiers mois après l'ouverture du Registre, nous prions instamment les intéressés relevant des groupes B de bien vouloir attendre jusqu'au 1er avril 1954 pour nous adresser leurs demandes.

Association Suisse des Chimistes Chambre suisse des Chimistes

Tagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes
im Restaurant «Rialto» in Basel
Samstag, den 7. November 1953

Der Chemiker und seine Welt

Es war ein vortrefflicher Gedanke, der den Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes veranlaßte, seine Mitglieder und weitere Kollegen über ein Gebiet zu orientieren, das jeden einzelnen unter ihnen betrifft.

Unter der initiativen Leitung des Präsidenten, Herr Dr. E. ZIEGLER, vereinigten sich in Basel, dem Zentrum der schweizerischen chemischen Industrie, alte und junge Fachleute zu einer gehaltvollen Tagung. Es sei hier vorweggenommen, daß die einzelnen Themen eine rege Diskussion auslösten, der beste Beweis für ein verständnisvolles Zusammengehen von Vortragenden und Zuhörern.

Die Verantwortung des Betriebschemikers

lautete das Thema, das Dr. P. PIETH (Basel) seinen Ausführungen zugrunde legte. Er wies darauf hin, daß die jungen Betriebschemiker von ihren Vorgesetzten weitgehend in ihr künftiges Arbeitsgebiet eingeführt werden, daß aber der neue Wirkungskreis eine Verantwortung einschließt, über deren Umfang der Anfänger nicht genügend aufgeklärt werden kann; denn sie besteht nicht nur in der Verantwortung gegenüber dem betreffenden Unternehmen, sondern auch sich selbst gegenüber und ebenso in bezug auf die Mitarbeiter. Der junge Betriebschemiker sieht daher eine Fülle von Ungewohntem vor sich, und er muß aus Überzeugung und eigener Kraft den Begriff dieser Verantwortung verstehen lernen.

Die Freude an seiner Tätigkeit, das Bewußtsein, wertvolle Arbeit zu leisten, das Gefühl, die gestellte Aufgabe zu meistern, werden ihn anspornen, gute Produkte herzustellen, welche das Unternehmen und dessen Kundschaft befriedigen. Eine solche Tätigkeit fördert sein Ansehen bei den Mitarbeitern und sichert ihm ein geregeltes Einkommen.

Gegenüber seinen Mitarbeitern beschränkt sich die Verantwortung des Betriebschemikers nicht allein darauf, für deren persönliches Wohlergehen zu sorgen, er hat auch durch zielbewußte Leitung des ihm anvertrauten Betriebes eine gesunde Arbeitsatmosphäre zu schaffen, welche zur freudigen Mitarbeit anregt.

Eine solche Verantwortung erfordert vorzügliche Fachkenntnisse. Die gestellte Aufgabe setzt voraus, daß sich der Betriebschemiker für seinen Posten eignet, und sie verlangt von ihm, daß er durch die eigene praktische Weiterbildung in Erfüllung seiner Obliegenheiten nach einer Vervollkommnung des Betriebes strebt.

Es gehört zu den verantwortungsvollen Aufgaben des Betriebschemikers, daß er für die rechtzeitige Beschaffung und Bereitstellung der notwendigen Apparaturen und Rohmaterialien sorgt. Zu seinem Aufgabenkreis gehören die Ingangsetzung des Betriebes, die Auswertung der Kontrollergebnisse, welche das Fabrikationslaboratorium liefert, zweckentsprechende Eingriffe im Falle von Betriebsstörungen und die Retablierung der Anlagen. Gleich dem Truppenkommandanten, der die ihm gestellten Aufgaben weitblickend beherrschen muß, liegt auf dem Betriebschemiker die volle Verantwortung für seinen Betrieb. Wie überall, gilt es auch hier, Kompetenzfragen zu entscheiden, und es bedarf eines großen Taktgefühles, den richtigen Weg zu finden, sollen sich nicht Mißhelligkeiten einstellen, die zu unerträglichen Störungen führen.

In den Verantwortungsbereich des Betriebschemikers fällt selbstredend auch eine sorgfältige Unkostenkontrolle. Sein Bestreben muß darauf gerichtet sein, den Betrieb rationell zu gestalten.

Der Betriebschemiker kann diesen zahlreichen Anforderungen nicht allein gerecht werden. Er muß deshalb dafür sorgen, daß ihm vertrauensvolle und zuverlässige Mitarbeiter zur Seite stehen. Die Wahl derselben erfordert gute Menschenkenntnis, den richtigen Mann an den richtigen Platz zu stellen. Von der Ausbildung der Mitarbeiter und ihrer zweckentsprechenden Verwendung hängt in großem Maße die Entwicklung eines angenehmen Arbeitsverhältnisses ab. Der Betriebsleiter muß verlangen, daß sich die ganze Arbeitsgemeinschaft in ihrer Tätigkeit unterstützt. Die Anerkennung von gesteigerten Leistungen durch die Gewährung von Prämien ist Sache des Betriebschemikers und fördert ganz allgemein die Arbeitsfreudigkeit.

Im rechtlichen Sinne ist der Betriebschemiker für das Geschehen in seiner Abteilung verantwortlich. Er muß daher mögliche Gefahren rechtzeitig erkennen und für deren Verhütung besorgt sein. Dazu gehört es, daß er selber die vorgeschriebenen Schutzmaßnahmen ergreift, dasselbe von seinen Mitarbeitern verlangt und der Durchführung der ärztlichen Kontrollvorschriften Nachachtung verschafft.

Der Chemiker und der Ingenieur

Dieses Thema behandelten die Herren Dr. K. MENZI als Forschungschemiker, Dr. M. E. BLUMER als Betriebschemiker und Dipl.-Ing. R. PREISWERK in der Rolle des Ingenieurs in Form eines Gespräches, um darzulegen, daß die drei Instanzen aufeinander angewiesen sind.

Der *Forschungschemiker* steht vor der Aufgabe, neue Produkte aufzufinden und die Wirkung der vorhandenen zu verbessern. Neben seinen eigenen Arbeitsräumen stehen ihm die Bibliothek, das analytische Laboratorium, die Patentabteilung usw. zur Verfügung. Im wissenschaftlichen Laboratorium nehmen ihm geschulte Laboranten die Routinearbeit ab, so daß er sich zu einem Individualisten entwickelt. Nur ein solcher kann zielbewußt – zweckentsprechende Gedankengänge verfolgend – zu den erforderlichen Endresultaten gelangen. Der Forscher darf sich nicht durch die unausbleiblichen Mißerfolge entmutigen lassen. Um so größere Freude bereitet ihm jeder Erfolg, der zur Weiterarbeit anspornt.

Der *Betriebschemiker*, der die Resultate der Forschung in die Praxis umzusetzen hat, weiß, daß die Arbeitsbedingungen in seinem Bereiche andere sind als im Laboratorium. Die Ermittlung der günstigsten Reaktionsverhältnisse im Zwischenbetrieb erfordert häufig die Durchführung neuer Versuche, welche beide Chemiker überwachen und die nicht selten zu einer völligen Abänderung des ursprünglichen Verfahrens führen. Hinzu kommt, daß die vorhandene Apparatur den Arbeitsbedingungen angepaßt oder durch neue Apparate ergänzt werden muß.

Der *Betriebsingenieur* sieht sich häufig vor Aufgaben gestellt, die den Rahmen des Üblichen überschreiten. Er entwickelt zwar routinemäßig die gewöhnlichen Einrichtungen und überwacht deren Montage, sorgt für Kraft, Wasser, Luft, Licht, Wärme und Kälte. Aber der chemische Betrieb stellt ausgedehnte und oft absonderliche Forderungen, welche neben gründlichen Kenntnissen im Fachgebiete ein ausgesprochenes Anpassungsvermögen an die Fabrikationsbelange voraussetzen.

Die Frage der zweckentsprechenden Werkstoffe hinsichtlich deren chemischer und mechanischer sowie thermischer Beanspruchbarkeit, die Anpassung der Apparatur an die physikalischen Eigenarten der Erzeugnisse sind Fragen, welche der Ingenieur nur in gemeinschaftlichen Besprechungen mit dem Betriebsleiter und dem Forscher lösen kann. Ihre Verwirklichung zwingt häufig zu einer erneuten Umstellung des Fabrikationsverfahrens. Nur ein verständnisvolles Zusammenarbeiten aller Beteiligten, unter Rückstellung eigener Ideen und Wünsche, verspricht den erstrebten Erfolg.

Der Chemiker und seine Mitarbeiter

Prof. Dr. H. BÄSCH (Zürich) legte seinen Ausführungen den Satz zugrunde: «Der Beruf prägt den Menschen.» Beim Chemiker wirkt sich dies durch ein ausgesprochen stoffliches Denken aus. Abweichend vom allchemistischen Begriff der Stoffver-

edelung hat sich jetzt ein spezifisch abstraktes Denken entwikkelt. Dasselbe setzt eine gute Bildung voraus, zwingt zur Vorsicht und verlangt Sauberkeit und Ordnung.

Der unterschiedliche Bildungsgrad bietet naturgemäß den Anlaß zu einer Schichtenbildung, die vielleicht auf dem chemischen Gebiete größer ist als in vielen anderen Berufszweigen. Solche Antagonismen zwischen den verschiedenen Schichten sind bisweilen die Ursache zur Überschätzung des eigenen Arbeitsgebietes unter gleichzeitiger Herabsetzung der Leistungen anderer. Der Chemiker muß danach trachten, ein gutes Einvernehmen zwischen Vorgesetzten und Untergebenen zu schaffen. Hierfür bildet das eigene Verhalten eine Brücke. So sind die positiven Leistungen anderer in den Vordergrund zu stellen, Negatives erst in die zweite Linie zu setzen. Pauschalurteile sind abzulehnen. Die Bewertung eines Mitarbeiters anhand einer einzigen – guten oder schlechten – Leistung birgt die Gefahr des statischen Urteiles in sich. Solche einseitigen Betrachtungen erschweren, resp. verunmöglichen die Zusammenarbeit und bilden allzuleicht den Anlaß zu Prestigefragen.

Die Frage, warum ein erteilter Auftrag vom betreffenden Mitarbeiter nur ungenügend ausgeführt wurde, zwingt dazu, den Ursachen des Mißerfolges nachzugehen. Sie liegen oft nicht allein im Versagen des Beauftragten, der zu Unrecht der Nachlässigkeit oder Unfähigkeit bezichtigt wird, sondern haben einen tieferen Grund, der vorerst festzustellen ist.

Das ersprießliche Einvernehmen zwischen dem Chemiker und seinen Mitarbeitern wird wesentlich gefördert durch die menschliche, freundliche Behandlung der letzteren. Der Chemiker muß auch sein Augenmerk darauf richten, einen tüchtigen Nachwuchs heranzubilden. Das ist gerade bei uns von besonderer Bedeutung, da unser Land noch unter dem Mangel an einem eigentlichen Chemiearbeiterstand leidet.

Gute Leistungen Untergebener dürfen nicht als etwas Selbstverständliches hingenommen werden. Ein lobendes Wort der Anerkennung wirkt aufmunternd, es steigert die Arbeitsfreudigkeit und hilft, scheinbar unüberwindliche Schwierigkeiten zu beseitigen. Nötigenfalls kann jeder Gerechtdenkende auch einen Tadel ertragen, aber der Gedanke, beim Vorgesetzten «einen Schrägen drinzuhaben», d. h. ungerecht beurteilt zu werden, hemmt die Freude an der Arbeit und wirkt auf den Betroffenen lähmend.

Großzügiges Denken und die eigene Freude am Beruf begeistern auch die Mitarbeiter, wobei eine angemessene Autorität für das gegenseitige gute Einvernehmen absolute Vorbedingung ist. Diese Autorität ist aber nicht angeboren, sie muß durch eigenes Verhalten erworben und hochgehalten werden.

«Sachlichkeit ist der erste Diener der Sache.» Es gibt bei der Gemeinschaftsarbeit keine Prestigefrage. Ein unsachliches Verhalten des Vorgesetzten wird nur allzurasch vom Untergebenen durchschaut. Es zwingt auch ihn zur Unsachlichkeit, deren Folge eine untragbare Erschwerung der Arbeit ist.

Wer ein natürliches Selbstvertrauen pflegt, das aber kein betontes Selbstbewußtsein sein darf, weckt auch das Vertrauen seiner Mitarbeiter. Im anderen Falle sinken diese zu energielosen Kreaturen herunter, auf welche kein Verlaß ist. Das gegenseitige loyale Verhalten aller Kreise in einem Arbeitsgebiet verhütet Mißverständnisse, die dem Ganzen schaden. Das Selbstvertrauen, Objektivität und ein menschliches Verhalten, endlich das gute Beispiel, sind die Grundlagen für eine ersprießliche Zusammenarbeit zwischen dem Chemiker und seinen Mitarbeitern. Diese Solidarität muß so weit gehen, daß jeglicher Versuch einer Zuträgerei grundsätzlich abgelehnt wird. Durch eine Konfrontation zwischen dem Zuträger und dem Verleumdeten ist die wirkliche Lage leicht abzuklären.

Der Chemiker ist durch seine Anstellung zur Diskretion verpflichtet, die jedoch nicht in Geheimniskrämerei ausarten darf.

Im Verkehr mit schwierigen Mitarbeitern ist Vorsicht am Platze. Sie leiden an Überempfindlichkeit und sind mißtrauisch. Sucht man ihre positiven Seiten zu entdecken, so wird eine vertrauliche Aussprache zur Behebung der Hemmungen führen. Trotz und Kritik am Bestehenden sowie Oppositionsgeist sind gleichfalls durch eine sachliche Erörterung zu beseitigen. Auch Minderwertigkeitsgefühle, die immerhin noch Zeichen einer anständigen Gesinnung sind, können ausgeschaltet werden, bevor sie die Form eines eigentlichen Komplexes annehmen.

Der Chemiker sich selbst gegenüber

Dr. med. TH. BOVET (Lausanne) weist darauf hin, daß der Chemiker anschaulicher denkt als der Physiker. Dieser bewertet die Welt vom formalistisch-mathematischen Standpunkte aus, jener dagegen erfaßt vor allem die Materie. Gelehrsamkeit allein genügt nicht, um die Struktur des eigenen Lebens zu erfassen. Es gibt Grenzen der körperlichen, geistigen und zeitlichen Struktur, die das Auf und Ab in der Leistung bedingen. Der Chemiker darf die ständig abrollende Zeit ebensowenig wie seine Umwelt vernachlässigen und muß mit Wertmaßstäben messen.

Die wissenschaftliche Arbeit erfordert unbedingte Ehrlichkeit. Nicht immer ist die Reinheit der Motive die Ursache zur Berufswahl. Ehrgeiz, Egoismus und Geltungsdrang sind häufig die Triebfedern hierzu. Wichtig für die Existenz der Menschheit ist der freie Wille. Andernfalls tritt eine Entpersonifizierung durch Vermassung ein, die beim Individualisten ihren Anfang zeigt. Die Folge einer solchen Vermassung ist der kulturelle Zerfall der ganzen Zivilisation, die auf der Aufrechterhaltung des geistigen Lebens beruht.

Dr. A. EBERT (Basel)

Neue Mitglieder

Jakl Josef Dr., Richenring 32, Basel
Meier Jürg, dipl. Ing.-Chem., Immenweg 14, Zürich 50
Ott Hugo, dipl. Chemiker, 15, avenue Henri Bordier, Genève
Société des Produits Nestlé S. A., Bibliothèque, Vevey

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 28. Oktober 1953

R. HUISGEN (München), *Sterische Mesomeriehinderung in mittleren Ringen*

Die «mittleren Ringe» (7–14 Glieder) nehmen hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Reaktionen keine Übergangsstellung zwischen den «gewöhnlichen Ringen» (5, 6 Glieder) und den wie offenkettige Verbindungen reagierenden, daher chemisch wenig interessanten «großen» Ringen ein. Sie bekleiden eine Ausnahmestellung in Konstellation, Energieinhalt, schwerer Bildung und chemischer Reaktivität.

Die bekannte innermolekulare FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von γ-Phenyl-buttersäure-chlorid zu α-Tetralon läßt sich zur Synthese von Benzo-cyclenonen mit mittlerem und großem Ring heranziehen, wenn man durch Arbeiten in großer Verdünnung die Chance des intramolekularen Reaktionsverlaufs erhöht. 1,2-Benzo-cyclo-octen-3-on wird aus ε-Phenyl-capronsäurechlorid in 75prozentiger Ausbeute erhalten. Von der ω-Phenylpelargonsäure an findet die intramolekulare Acylierung in der

p-Stellung statt zu Ringketonen, in denen die carbozyklischen Analoga der LÜTTRINGHAUSschen Ansa-Verbindungen vorliegen. Der größte, bislang auf diesem Wege hergestellte Ring enthält 23 Glieder.

Während Benzo- und Naphto-cyclenone mit gewöhnlichem und solche mit großem Ketonring eine coplanare Einstellung von Kern und Carbonylgruppe gestatten, bekundet sich in einer sterischen Hinderung der Mesomerie im mittleren Ringgebiet aufs neue die Sonderstellung dieser Ringgrößen. Das Verdrillungsphänomen kommt dadurch zustande, daß ein Teilstück des fließenden konjugierten Systems als Folge der Pressung der VAN DER WAALS-Radien aus der gemeinsamen Ebene herausgezogen wird. Diese Erscheinung wird untersucht an den Ketonen, deren Oximen und Arylhydrazonen, an den Benzlactamen, den Benzo-cyclo-olefinen usf. Zum Nachweis der Mesomeriebehinderung werden herangezogen: UV- und IR-Absorption, polarographisches Halbwellenpotential, Bromierungsgeschwindigkeit, Basizität. Das gleiche Phänomen tritt auch bei α-Phenyl-indolen und -chinolinen auf, bei denen durch eine Polymethylenkette variabler Länge zwischen den Positionen 3 und 2′ der Benzolkern aus der Ebene des Heterozyklus herausgedreht wird. Autoreferat

Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen

Sitzung vom 7. November 1953 in Zürich

H. RATH (Tübingen), *Reaktionsweise und Erkennung von Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen im Rahmen der Appretur- und Faseranalyse*

Mit dem Eindringen der Kunststoffe in die Faserstoff- und Veredlungstechnik ist es notwendig geworden, die Methoden zur Erkennung der Kunststoffe im Rahmen der textilchemischen Untersuchungsmethoden wesentlich zu verbreitern. Besonders schwierig ist die Identifizierung und Differenzierung der Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen.

Polyvinylverbindungen lassen sich in der Weise erkennen, daß man sie mit alkalischen Mitteln in Polyene überführt, wobei je nach der Reaktionsdauer gelbe, braune bis schwarze Farbtöne entstehen. Eine Differenzierung der verschiedenen Polyvinylkunststoffe ist auf Grund der mehr oder weniger leichten Überführbarkeit in Polyene möglich. Als ein besonders vorteilhaftes Reagens für die Polyenbildung hat sich das Phenyllithium erwiesen.

Die bisher für Polyacryl- und Polymethacrylsäureester beschriebenen Nachweismethoden genügen nicht. Eine einwandfreie Erkennung und Unterscheidung ist in der Weise möglich, daß man diese Substanzen mit Phenyllithium umsetzt und die gebildeten Lithiumcarbinolate mit Wasser zu den Carbinolen hydrolysiert. Diese letzteren ergeben sehr charakteristische Reaktionen, so daß eine Erkennung und Unterscheidung der Polyacrylsäureester von den Polymethacrylsäureestern möglich ist.

Die Alkoxylkomponente in Polyvinyläthern bzw. Polyacrylestern kann auf Grund einer modifizierten ZEISELschen Alkoxylbestimmung in der Weise erkannt werden, daß man entstandenes Alkyljodid mit dinitrobenzoesaurem Silber in den entsprechenden Ester von charakteristischem Schmelzpunkt überführt.

Für das Verhalten der Polyacrylnitrilkunststoffe ist die Anfärbbarkeit mit Säurefarbstoffen in Gegenwart von Cuproionen charakteristisch, wobei das Kupfer koordinativ von den Cyangruppen gebunden und der Farbstoff elektrostatisch von den Kupfer-Ionen festgehalten wird. Autoreferat

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Elemente der Meß- und Regelapparate. Blattfolge im Dechema-Erfahrungsaustausch. 118 Blätter. Dechema, Frankfurt am Main 1953. – Die Blätter sind eine Übersetzung des in der Zeitschrift «Chemical Engineering» erschienenen «Chemical Engineering Guide to Process Instrument Elements» und behandeln nur Meßgeräte amerikanischer Firmen. Eine Erweiterung des Werkes durch Aufnahme spezieller deutscher bzw. europäischer Konstruktionen ist vorgesehen und zur Diskussion gestellt. Die bis jetzt vorliegenden Blätter enthalten eine systematische Übersicht über die Messung mechanischer, thermischer und elektrischer Größen, ferner von Konzentrationen und Strahlungen. Die Prinzipien, auf denen die einzelnen Geräte beruhen, sind durch einfache Skizzen dargestellt; weitere Angaben beziehen sich auf Meßbereich, Genauigkeit und Anwendungen. Das Werk wird zur Orientierung in Fragen der Betriebsüberwachung gute Dienste leisten. A. BIELER

Chemische Textilfasern, Filme und Folien. Herausgegeben von R. PUMMERER. Lfg. 8: 160 Seiten, Lfg. 9: XII + 200 Seiten. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1953. Geheftet, Lfg. 8: DM 20.–, Lfg. 9: DM 28.–. – Nach Abschluß des Kapitels über mechanisch-technologische Prüfungen von chemischen Fasern wird in der 8. Lieferung mit der Besprechung der Filme (mit Ausnahme der durch Lackierung erzeugten) und Folien begonnen. Dieser zweite große Abschnitt wird durch die Prüfmethoden für Kunststoff-Folien eingeleitet. Dann beginnt die Darstellung der Filme und Folien aus Cellulose und deren Estern, welche in der 9. Lieferung abgeschlossen wird, wo auch noch die Folien aus synthetischem Material behandelt werden. Diese letzte Lieferung enthält auch noch eine Inhaltsübersicht über das ganze Werk sowie ein Namenregister, das zur leichteren Auffindung von Verfahren, Apparaturen usw. in ein Autoren- und in ein Firmenverzeichnis aufgeteilt ist. Ein sehr ausführliches Sachregister gestattet, die nun abgeschlossene Darstellung des in rascher Entwicklung begriffenen Gesamtgebietes der chemischen Textilfasern, Filme und Folien als wertvolles Nachschlagewerk zu benutzen. Die meisten Beiträge wurden kurz vor Erscheinen der betreffenden Lieferung von den Autoren noch auf den möglichst neuen Stand gebracht. Da aber die 1. Lieferung bereits 1951 erschienen ist, ist dieser natürlich nicht einheitlich. Erfreulich ist, daß auch auf die Einbeziehung des neuesten angelsächsischen Schrifttums besonderer Wert gelegt wurde. Die zusammenhängende Beschreibung der synthetischen Fasern und der Folien dürfte ganz besonders wertvoll sein. Dem Buch hat der Verlag eine gepflegte Ausstattung zuteil werden lassen. Eine Einbanddecke für das Gesamtwerk kann zum Preis von DM 3.– bezogen werden.

CH. SCHWEIZER

Technique of Organic Chemistry, Vol. VIII: *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions.* Herausgegeben von S. L. FRIESS und A. WEISSBERGER. XXIII + 760 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden $ 12.50. – In dem vorliegenden, in zehn Kapitel eingeteilten Buch werden in einer Reihe von Aufsätzen durch insgesamt fünfzehn Autoren verschiedene Probleme der Reaktionskinetik behandelt. Der Beschreibung der experimentellen Technik wird viel Sorgfalt zugewendet, und es werden auch die zur Auswertung der Meßergebnisse notwendigen Rechenverfahren eingehend beschrieben. Die Vielfalt der auf dem Gebiete der organischen Chemie auftretenden Reaktionsmechanismen hat bekanntlich zur Folge, daß es ein zu sicheren Ergebnissen führendes Standardverfahren zur Aufklärung dieser Mechanismen sowie der zum Teil radikalartigen Zwischenprodukte nicht gibt, wohl aber

eine große Zahl von den einzelnen Problemen angepaßten besonderen Maßnahmen und Kunstgriffen. Als Beispiel seien Abschnitte erwähnt wie die Bestimmung der Konzentration aktiver Zwischenkörper, die Methode der Indizierung durch Isotope, die Substitutions- und Additionsreaktionen, die Isomerisierung, Polymerisationsreaktionen, die Reaktionskinetik der Enzym-Substrat-Verbindungen. – Während der Beschreibung dieser für die Aufklärung komplizierterer Vorgänge möglichen Maßnahmen ein weiter Raum gegeben wird, wird die absolute Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten, welche bei den komplizierteren Vorgängen doch nicht möglich ist, nur kurz den Hauptergebnissen nach angedeutet. Für die praktische reaktionskinetische Behandlung der komplizierteren Vorgänge sowie auch der biochemischen Vorgänge und für die neueren Methoden, welche hierbei angewendet werden können, gibt das Buch, welches sich an den vorgerückteren Chemiker wendet, einen guten Einblick sowie wertvolle Beispiele und Anregungen. W. KUHN

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. – Im vorliegenden 2. Band der *Physik der Hochpolymeren* werden, wie die Überschrift besagt, die Eigenschaften der Makromoleküle in Lösung behandelt. Die Bearbeitung der einzelnen Abschnitte wurde einer Reihe von verschiedenen Autoren übertragen, von denen die meisten, jedoch nicht alle, auf dem Gebiete der hochpolymeren Verbindungen gearbeitet haben. Es werden in einem ersten, 354 Seiten umfassenden Teil die allgemeinen Eigenschaften der Lösungen von niedrig- und hochmolekularen Substanzen behandelt, während in einem zweiten Teil auf weiteren 400 Seiten die besonderen Methoden zur Bestimmung der Konstitution von Makromolekülen und Kolloidteilchen in Lösungen und Suspensionen behandelt werden. Die zum Teil etwas künstliche Zweiteilung hat zur Folge, daß beispielsweise die Diffusion einmal als allgemeines Phänomen und dann durch einen andern Autor als Methode zur Erforschung der Eigenschaften und Form von Fadenmolekülen beschrieben wird. Von den in den einzelnen Abschnitten behandelten Gegenständen seien insbesondere genannt: Allgemeine thermodynamische Betrachtungen, statistische Thermodynamik hochmolekularer Lösungen, osmotischer Druck, Sedimentation und Diffusion, künstliche Doppelbrechung, dielektrisches Verhalten, Polyelektrolyte und Methoden zur Fraktionierung der Hochpolymeren. Der Abschnitt über die allgemeine Thermodynamik der Lösungen ist nach Ansicht des Referenten ausführlicher und umständlicher gehalten, als es für die nachher zu machenden Anwendungen notwendig wäre; es ist aber sehr gut möglich, daß bei der künftigen Weiterentwicklung des Gebietes vieles von dem, was in diesem Abschnitt enthalten ist, von Nutzen sein wird. – Aufgefallen ist dem Referenten die weitgetriebene Unterscheidung zwischen Faden- und Kernmolekülen, eine Unterscheidung, für deren praktische Durchführung (insbesondere bei Eiweißstoffen) in vielen Fällen noch keine sicheren Kriterien vorliegen. Bemerkungen solcher Art beziehen sich aber nur auf Einzelheiten. – Insgesamt liegt in dem vorliegenden Buche eine Zusammenstellung vor, welche größtenteils ein hohes Niveau besitzt und welche allen denen, die auf dem Gebiete der hochmolekularen Stoffe arbeiten, eine große und willkommene Hilfe sein wird. W. KUHN

Kunststoff-Lexikon. Von K. STOECKHERT. 307 Seiten. Carl-Hanser-Verlag, München 1953. Gebunden DM 16.–. – Die organischen Kunststoffe haben heute in der gesamten Technik eine so große, noch ständig wachsende Bedeutung erlangt und eine derartige Verbreitung gefunden, daß ein wirkliches Bedürfnis für ein alphabetisch nach Stichworten geordnetes «Kunststoff-Lexikon» besteht, das in zuverlässiger Weise sowohl die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Fachgebietes als auch die Praxis der Kunststoffherstellung und -verarbeitung behandelt. Damit wäre ein wertvolles Hilfsmittel geschaffen, um innerhalb des sehr heterogenen Interessentenkreises eine gewisse Einheitlichkeit hinsichtlich der Benennung von Stoffen und Erscheinungen zu erzielen, wodurch die gegenseitige Verständigung wesentlich erleichtert würde. – Das an dieser Stelle besprochene Buch erfüllt weitgehend diesen Wunsch. Es behandelt neben den härtbaren und thermoplastischen Kunststoffen auch den natürlichen und synthetischen Kautschuk, orientiert über Rohstoffe, Verarbeitungsverfahren, Prüfmethoden, maschinelle Einrichtungen, Anwendungsmöglichkeiten, Statistik und Wirtschaft. In eingehender und zum größten Teil ganz ausgezeichneter Weise sind die wissenschaftlichen Grundbegriffe der Kunststoffchemie und Physik dargestellt. Auch die Handels- und Markenbezeichnungen sowie die Abkürzungen der einschlägigen Firmennamen haben Berücksichtigung gefunden. Als Anhang enthält das Buch die wichtigsten deutschen Fachausdrücke in französischer, englischer, italienischer und spanischer Übersetzung, was manchem Leser sehr willkommen sein dürfte. 47 Abbildungen, teilweise auf besonderen Tafeln, sind zwecks besserer Veranschaulichung in den Text eingefügt. – Obschon unter zahlreichen Stichworten kurze Zusammenfassungen über die technologischen Eigenschaften der Kunststoffe aufgenommen sind, ersetzt anderseits dieses Lexikon nicht die ausführlichen Eigenschaftstabellen, wie sie z. B. im bekannten *Kunststoff-Taschenbuch* von PAUST oder diesbezüglichen andern Tabellenwerken zur Verfügung stehen. Es dürfte dies auch nicht im Aufgabenkreis eines Lexikons liegen, das in erster Linie eine Klarstellung der Begriffe und Fachausdrücke anstrebt. – Der Wert eines derartigen Lexikons wird natürlich weitgehend durch seine Zuverlässigkeit bestimmt. Im vorliegenden Falle darf vorbehaltlos und mit Befriedigung festgestellt werden, daß es dem Herausgeber gelungen ist, Mitarbeiter heranzuziehen, welche dank ihrer Tätigkeit in der Lage waren, sich ihrer Aufgabe in hervorragender Weise zu entledigen. Alle Artikel sind mit großer Fachkenntnis geschrieben und enthalten in gedrängtester Form eine Fülle wertvollster Informationen. Der Referent möchte deshalb dieses handliche, auch drucktechnisch gut gelungene Buch allen Interessenten angelegentlichst zur Anschaffung empfehlen. K. FREY

Umrechnung von Druckwerten in verschiedene Maße. Blattfolge im Dechema-Erfahrungsaustausch, bearbeitet von K. FISCHBECK und K. KIRSCHMANN. 28 Blätter. Dechema, Frankfurt am Main 1953. DM 11.20, für Dechema-Mitglieder DM 8.96. – Die Blätter enthalten Definitionen und Umwandlungsfaktoren von Druckeinheiten. Sie leisten gute praktische Dienste für die Umrechnung der Einheiten des europäischen Maßsystems unter sich sowie in diejenigen des amerikanischen Maßsystems.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Kolloidchemisches Praktikum. Von E. SAUER. XII + 122 Seiten. Verlag für angewandte Wissenschaften, Wiesbaden 1953. Gebunden DM 9.80.

Chemical Methods in Industrial Hygiene. Von F. H. GOLDMAN und M. B. JACOBS. X + 274 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden $ 3.75.

Zeit haben und frei sein. Zur Lebensgestaltung des modernen Menschen. Von TH. BOVET. 56 Seiten. Verlag Paul Haupt, Bern 1953. Kartoniert Fr. 2.15.

Elektrochemisches Praktikum. Von E. MÜLLER, bearbeitet von H. REUTHER. XVI + 384 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1953. Gebunden Fr. 14.42.

Biochemistry and Physiological of Nutrition, Vol. II. Von G. H. BOURNE und G. W. KIDDER. XI + 641 Seiten. Academic Press, New York 1953. Gebunden $ 15.00.

Vorlesungen über Pharmazeutische Chemie und Arzneimittelsynthese für Studierende und Apotheker, I. Band: *Anorganischer Teil*. Von W. Hückel. XI + 406 Seiten. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1953. Gebunden DM 45.–.

Das Analzäpfchen in der Geschichte der Therapie. Von P. Diepgen, 44 Seiten. Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1953. Kartoniert DM 4.20.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. *Schwefel*, System-Nr. 9, Teil A, Lieferung 3. XVI + 252 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Kartoniert DM 142.—

L'acide sulfurique et la fabrication des engrais phosphatés. Publié par l'Organisation Européenne de Coopération Economique (O.E.C.E.), Paris 1953.

Aktive Kohle und ihre industrielle Verwendung. Von G. Bailleul, K. Bratzler, W. Herbert und W. Vollmer. 3. Auflage. 143 Seiten. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1953. Gebunden DM 19.60.

Physikalische und technologische Prüfverfahren für Lacke und ihre Rohstoffe. Bände I und II. Herausgegeben von F. Wilborn. Bd. I: XI + 342 Seiten, Bd. II: VIII + 834 Seiten. Berliner Union, Stuttgart 1953. Gebunden DM 165.—.

Makromolekulare Chemie. Von K. H. Meyer und H. Mark. 3. Auflage. XXIV + 1026 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG., Leipzig 1953. Gebunden DM 58.—.

Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 11. Von R. E. Kirk und D. F. Othmer. XVI + 950 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden, o. P.

Biochemical Preparations, Vol. 3. Von E. E. Snell. VIII + 128 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden $ 3.50.

Chemisches Praktikum für Mediziner. Von H. Bode und H. Ludwig. 9. Auflage. IX + 139 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1953. Geheftet DM 6.90.

Economic Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

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

Warengruppe	Oktober 1953	November 1953
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	32259	33002
b) Chemikalien*	8380	10232
c) Farbwaren	22204	26514
d) Technische Fette, Öle usw.	1679	1840
Total	64522	71588
Zum Vergleich 1952	56977	59091

* ohne Zollpositionen 1084–7

Im Laufe der letzten Monate konnte verschiedentlich darauf hingewiesen werden, daß die Ausfuhrüberwachung, die 1951 im Zusammenhang mit der Koren-Krise verschärft werden mußte, gelockert wurde. Ende November 1953 konnte eine weitere Erleichterung verfügt werden, indem für Kleinsendungen bis zu einem Höchstgewicht von 20 kg in allen Verkehrsarten die Ausfuhrbewilligungspflicht aufgehoben wurde. Bis anhin bestand nur eine generelle Ausfuhrbewilligung für Post- und Luftfrachtsendungen. Nunmehr können auch im Bahnverkehr und durch Reisende Kleinsendungen ausgeführt werden, ohne daß im Einzelfall eine spezielle Bewilligung notwendig wäre. Auf dem Chemiesektor sind lediglich einige wenige Positionen von der Lockerung ausgeschlossen.

Im November haben in Bern und anschließend in Bonn mit der Bundesrepublik Deutschland Wirtschaftsverhandlungen stattgefunden. Erfreulicherweise war es in diesen Besprechungen möglich, eine nicht unwesentliche Erhöhung der Zahlungskontingente für Farbstoffe und übrige Chemikalien zu erwirken. Ferner konnten in diesen Verhandlungen verschiedene Schwierigkeiten, die sich aus der Anwendung des schweizerisch-deutschen Zollvertrages vom Jahre 1951 ergaben, behoben werden. Dagegen erklärten sich die deutschen Delegierten außerstande, im Rahmen dieser Besprechungen neue materielle Zollkonzessionen zu gewähren. Die Behandlung der zahlreichen schweizerischen Wünsche auf Senkung der deutschen Zollbelastung muß speziellen Zollverhandlungen vorbehalten bleiben.

Nach langwierigen über die Schweizerische Gesandtschaft in Paris geführten Besprechungen konnte im November der Vertrag mit Frankreich, der schon Ende September abgelaufen war, in unveränderter Form für ein weiteres halbes Jahr erneuert werden. Eine Verbesserung dieses in einzelnen Teilen unbefriedigenden Abkommens war angesichts der immer noch kritischen Lage der französischen Außenhandelsbilanz nicht zu erwirken. Frankreich hat sich im übrigen auch nur zu einer sehr bescheidenen Erweiterung seiner Liberalisierung bereitgefunden. Die neue französische Freiliste umfaßt nunmehr 20% der Einfuhren. Mit Ausnahme bestimmter Gruppen der Pharmazeutika kann die schweizerische chemische Industrie aus dieser bescheidenen Liberalisierung kaum Nutzen ziehen.

Auch das Abkommen mit Österreich ist ohne Änderung der Kontingentslisten verlängert worden. Da die österreichische Regierung zu Beginn des nächsten Jahres ihre Freiliste auf 50 % der Einfuhren und später noch weiter ausdehnen will, wäre eine Änderung der Warenlisten im jetzigen Zeitpunkt kaum zweckmäßig gewesen. Die Kontingente sollen erst dann überprüft werden, wenn feststeht, in welchem Umfange der schweizerische Export von den neuen Liberalisierungsmaßnahmen Österreichs begünstigt wird. Die Bereitschaft Österreichs, seine Liberalisierung schrittweise auszudehnen, ist sehr erfreulich. Diese Genugtuung wird jedoch etwas getrübt, weil verschiedene Kreise dieses Landes die Wirkung der Beseitigung der Einfuhrbeschränkungen dadurch zum Teil paralysieren möchten, daß sie eine nicht unerhebliche Erhöhung der Zollmauern anstreben.

Am 24. November 1953 wurde in Bern ein neuer Handelsvertrag mit der Tschechoslowakei unterzeichnet, welcher das Abkommen vom Jahre 1927 ersetzt. Im neuen Vertrag – nicht zu verwechseln mit den Warenabkommen, die von Jahr zu Jahr erneuert werden – werden die Fragen der Meistbegünstigung, der Verarrestierung von Vermögenswerten sowie der Zollbindungen neu geregelt. Dieser Handelsvertrag gleicht weitgehend denjenigen, die seit 1948 mit der Sowjetunion, Ungarn und Rumänien abgeschlossen worden sind.

Durch Notenaustausch vereinbarten die ungarische und die schweizerische Regierung die Verlängerung der Gültigkeit der Kontingentslisten des Warenabkommens zwischen den beiden Ländern. Ursprünglich war die Aufnahme von eigentlichen Vertragsverhandlungen vorgesehen. Da es sich aber zeigte, daß in solchen Besprechungen keine wesentlichen Verbesserungen der Güteraustauschmöglichkeiten zu erreichen wären, mußte darauf verzichtet werden.

Mit großer Aufmerksamkeit verfolgen die Exportkreise gegenwärtig die Entwicklung des brasilianischen Devisenmarktes. Nach einem neuen brasilianischen Erlaß müssen die Exporteure Brasiliens die aus ihrer Ausfuhr anfallenden Devisen der Staatsbank abliefern, die diese in einer Art Versteigerung den

Importeuren zur Verfügung stellt. Dabei werden die einzelnen Waren in fünf Kategorien mit je einem bestimmten minimalen Steigerungskurs eingeteilt. Für Rohstoffe, bestimmte Maschinen usw. ist dieser Satz günstiger als für Waren, die als *less* oder *non essentials* bezeichnet werden. Diese neuen Maßnahmen stellen faktisch eine Abwertung des Cruzeiros dar. Ob das neue System zu einer Gesundung der brasilianischen Währungsverhältnisse und mit der Zeit zu einer Neubelebung des schweizerisch-brasilianischen Warenaustausches führen wird, muß die Zukunft zeigen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Arzneimittel

1. Vitamine und verwandte Stoffe

American Cyanamid Company, New York:

HP 289840 und **291378** (P 49). Folsäure. Umsetzung eines 2,4,5-Triamino-6-alkoxy- bzw. -6-aralkoxy-pyrimidins mit p-Aminobenzoylglutaminsäure und 1,2-Dihalogen-propionaldehyd, 2,3-Dioxy-acrylaldehyd, 1,1,3-Trihalogen-aceton oder ähnlichen Propanderivaten mit reaktionsfähigen Gruppen.

Simon L. Ruskin, New York:

HP 290136 und **292944** (P 44 bzw. 48). Salze von Adenylsäure mit B-Vitaminen (z. B. Thiamin und Lactoflavin).

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

HP 291674 (P 50). Lactoflavin-monophosphorsäureester. Man löst Lactoflavin in einer Chlorphosphorsäure auf und hydrolysiert das Umsetzungsprodukt.

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

HP 292590 (P 49). Erhöhung der Ausbeute an Vitamin B_{12} bei der Züchtung von Vitamin B_{12} erzeugenden Mikroorganismen durch Zusatz von Blausäure oder Cyaniden.

2. Steroide

Synthex S.A., Mexico:

HP 289195 (P 48). Testosteron. Reduktion von 3-Enol-thioäthern des Δ^4-Androstendions mit $LiAlH_4$ und Hydrolyse der gebildeten 3-Enol-thioäther des Testosterons.

HP 291044 (P 48). Östradiol. Einwirkung von $LiAlH_4$ auf einen niederen Fettsäureester des Östrons.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

HP 290742 (P 49). Progesteron. Man ozonisiert Stigmastadien-(4,22)-on-(3), zersetzt das 22,23-Ozonid reduktiv zum 3-Keto-bisnorcholen-(4)-al-(22), führt diese Verbindung in einen Enolester über, ozonisiert diesen und zersetzt das gebildete 20,22-Ozonid.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 293297 (50). Trimethylacetat des Desoxycorticosterons; längere Wirksamkeit als das Acetat und tieferer Schwellenwert als das Benzoat.

3. Mittel gegen Infektionskrankheiten (Chemotherapeutika)

a) Chloramphenicol

Lepetit S. p. A., Mailand:

HP 290142 (P 49). Man behandelt 1-Acetoxy-3-oxo-3-phenyl-propan mit einem Nitrosierungsmittel, acetyliert die erhaltene Isonitroso-Verbindung in Gegenwart eines Reduktionsmittels, hydriert das gebildete 1-Acetoxy-2-acetamido-3-oxo-3-phenyl-propan, wobei man ein Gemisch von threo- und erythro-1-Acetoxy-2-acetamido-3-phenyl-3-propanol erhält, läßt auf dieses Gemisch in der Weise konzentrierte Schwefelsäure einwirken, daß beide Formen in das entsprechende threo-Oxazolidin-Derivat umgewandelt werden, nitriert dieses, verseift die erhaltene p-Nitro-phenyl-Verbindung, trennt die L-Form des threo-1-(p-Nitro-phenyl)-2-amino-1,3-propandiols mittels D-Weinsäure von der D-Form und behandelt die L-Form mit einem den Rest der Dichloressigsäure abgebenden Mittel.

HP 290143 (P 50). Einwirkung von Dichloressigsäure auf threo-1-(p-Nitro-phenyl)-2-amino-1,3-propandiol.

Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 290743 (P 49). Hydrolytische Aufspaltung von 2-Dichlormethyl-4-(p-nitro-phenyl-oxymethyl)-Δ^2-oxazolin oder 2-Dichlormethyl-5-(p-nitro-phenyl)-4-oxymethyl-Δ^2-oxazolin mit verdünnter Säure.

b) Thiosemicarbazone und ähnliche Verbindungen

Aktiengesellschaft vormals B. Siegfried, Zofingen:

HP 289199 (50). Thiosemicarbazon des p-Acetylaminozimtaldehyds. Aus p-Nitro-zimtaldehyd und Thiosemicarbazid, Reduktion des Nitrothiosemicarbazons und Acetylierung.

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

HP 290144 (P 50). Pyridyl-3-aldehyd-thiosemicarbazon.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

HP 292593 (P 50). Thiosemicarbazone von solchen Derivaten des Benzalacetons, welche am Benzolkern therapeutisch aktivierende Substituenten (Halogene, Amino-, Acylamino-, Alkylamino-, Oxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Alkylmercapto-, Nitro-, Carboxy-, Carboxylkyl-, Alkylsulfongruppen) tragen; im Gegensatz zu den andern Ketonthiosemicarbazonen stark tuberkulostatisch wirksam und außerdem entzündungshemmend.

HP 293300 (P 50). O-Phenyl-derivate von 4-Oxy-benzalthiosemicarbazonen; gegen Tuberkulose und Lepra wirksam, außerdem entzündungshemmend.

Aktiebolaget Pharmacia, Uppsala (Schweden):

HP 290741 und **291679** (P 49). Hydrazinderivate der Formeln R_1-O-CS-NH-NH-R_2 und R_1-O-CS-NH-N=R_3, worin R_1 den Benzyl- oder Cyclohexylrest, R_2 einen der Reste $-CO-C_6H_5$, $-CO-CH_3$, $-C_6H_5$, $-CS-O-CH_2-C_6H_5$ oder $-CS-O-C_6H_{11}$ oder Wasserstoff und R_3 den Rest $=CH-C_6H_5$ bedeutet; Tuberkulosemittel mit niedriger Toxizität. Die Verbindung $C_6H_5-CH_2-O-CS-NH-N=CH-C_5H_3$ beispielsweise ist erhältlich durch Umsetzung von Benzalhydrazin mit einer den Rest der Benzylxanthogensäure liefernden Verbindung (z. B. Benzylxanthogenessigsäure) oder durch Einwirkung von Benzaldehyd auf $C_5H_3-CH_2-O-CS-NH-NH_2$.

c) Heterozyklische Verbindungen

American Cyanamid Company, New York:

HP 290139 (P 49). 5-(4'-Methyl-phenylimino)-9-(di-n-propyl-amino)-benzo[a]phenoxazin; Tuberkulosemittel. Einwirkung von p-Toluidin auf ein 9-(Di-n-propyl-amino)-benzo[a]phenoxazoniumsalz.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

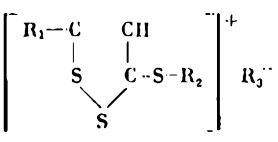
HP 290744 (P 50). 1-(2'-Diäthylamino-propyl-1'-amino)-4-methyl-thioxanthon; gegen Schistosomiasis wirksam. Kondensation von 1-Diäthylamino-2-chlor-propan mit 1-Amino-4-methyl-thioxanthon, wobei sofort Umlagerung des primär entstehenden 1'-Diäthylamino-propyl-2'-amino-Derivates eintritt.

Sterling Drug Inc., New York:

HP 291047 (P 49). 7-Chlor-4-[5'-(N-äthyl-N-oxyäthyl-amino)-pentyl-2'-amino]-chinolin; Malariamittel. Umsetzung von 5-(N-Äthyl-N-oxyäthyl-amino)-pentylamin-(2) mit einem 4-Halogen-7-chlor-chinolin.

Dr. Bruno Böttcher, Kronach:

HP 291935 (51). Verbindungen der Formel



worin R_1 einen organischen, einen Ring enthaltenden Rest, R_2 Alkyl und R_3 ein organisches Anion (z. B. der Salicylsäure) bedeutet; stark bakteriostatisch wirksam.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 293298 (50). 4,7-Phenanthrolin-5,6-chinon; Amöbicid. Oxydation eines in 5-Stellung durch eine freie oder veräthertе Oxygruppe oder eine freie oder acylierte Aminogruppe substituierten 4,7-Phenanthrolins mit Salpetersäure.

d) Andere

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

HP 291936 (P 50). 2-Amino-4-sulfamido-phenylarsinsäure; Amöbicid. Reduktion der entsprechenden 2-Nitro-Verbindung.

Chemische Fabrik «Para» Aktiengesellschaft, Rapperswil:

HP 292946 (53). Phenyläthylessigsäure-guajakolester; tuberkulostatisch wirksam. Aus Phenyläthylessigsäurechlorid und Guajakol in Gegenwart einer organischen Base.

4. Mittel mit Wirkung auf das Zentralnervensystem

a) Pyrazolonderivate

J.R.Geigy AG., Basel:

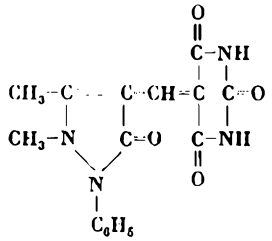
HP 289198 (50). 1-Phenyl-2-allyl-3-methyl-4-isopropyl-5-pyrazolon; Analgetikum. Allylierung von 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropyl-5-pyrazolon.

Luxema S.A., Luxemburg:

HP 291673 und **291677** (P 49). 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-aldehyd (Antipyrin-aldehyd); Antipyretikum. Man behandelt die vom Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon abgeleitete SCHIFFsche Base mit einer Kaliumcarbonat-Lösung und hydrolysiert die erhaltene SCHIFFsche Base des Antipyrins; dieselbe Verbindung wird direkt erhalten, wenn man eine Lösung der SCHIFFschen Base des Jodmethylats in wässeriger Kalilauge zum Sieden erhitzt.

HP 289540 (P 49). Bisulfitadditionsprodukt der vom Sulfanilamid abgeleiteten SCHIFFschen Base des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-aldehyds; fiebersenkend und bakteriostatisch wirksam.

HP 289841 (P 49). Derivat des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-aldehyds der Formel

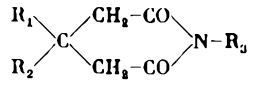


Hypnotikum und Antipyretikum. Kondensation des genannten Aldehyds mit Barbitursäure.

b) Andere

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 289201 (50). Substituierte Piperidione der Formel



worin R_1 und R_2 niedere Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder Alkoxyalkylreste und R_3 einen Alkyl-, Alkenyl-, Halogenalkyl-, Halogenalkenyl-, Carboxyalkyl-, Carbalkoxyalkyl-, Oxyalkyl-, Polyoxyalkyl- oder Carbamidoalkylrest bedeutet; Analgetika. Kondensation von entsprechend substituierten Glutarsäuren oder -derivaten mit Aminen NH_2R_3 oder Einführung des Rests R_3 in 4,4-disubstituierte Piperidione.

Luxema S.A., Luxemburg:

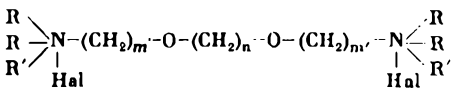
HP 289542 (P 47). Doppelsalz der Camphersäure mit Codein und Atropin; Beruhigungsmittel bei Husten usw.

Imperial Chemical Industries Limited, London:

HP 289846 (P 49). 5-Phenyl-5-äthyl-hexahydropyrimidin-4,6-dion; wirkt stärker spasmolytisch als das entsprechende Barbitursäurederivat. Reduktion der entsprechenden Barbitursäure oder Thiobarbitursäure oder der entsprechenden 2-Alkoxy- oder 2-Alkylthio-Verbindungen.

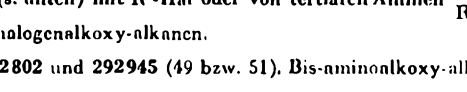
J.R.Geigy AG., Basel:

HP 290449 und **291680** (49). Quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel



worin R gleiche oder verschiedene niedere Alkylreste oder zwei R zusammen mit dem N-Atom einen gesättigten heterozyklischen Rest, R' Methyl oder Äthyl, Hal Brom, Chlor oder Jod, m und m' ganze Zahlen von 2 bis 4 und n mindestens 2 bedeuten; beeinflussen den Muskeltonus. Quaternärisierung von bistertiären Bis-aminoalkoxy-alkanen (s. unten) mit R'-Hal oder von tertiären Aminen  mit Bis-halogenalkoxy-alkanen.

HP 292802 und **292945** (49 bzw. 51). Bis-aminoalkoxy-alkane der Formel



Kondensation von Alkandiolen mit tertiären Aminoalkylhalogeniden oder von Bis-halogenalkoxy-alkanen mit sekundären Aminen.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 290516 (49). 6-Methoxy-3-methyl-4,7-phenanthrolin; strychninähnliche Wirkung, aber geringere Toxizität. Mittels DOEBNER-MILLER-Synthese aus 6-Amino-8-methoxy-chinolin und Crotonaldehyd.

Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 291048 (P 50). N-Methyl-*a*-phenyl-succinimid; Spasmolytikum. Man setzt Phenylbernsteinsäure mit Methylamin um und erhitzt das Reaktionsprodukt.

The Wellcome Foundation Limited, London:

HP 291675/6 (P 50). 1-Cyclohexyl-1-phenyl-3-pyrrolidino- bzw. -3-piperidino-propanol-(1); Spasmolytika. Katalytische Hydrierung der entsprechenden 1,1-Diphenyl-Verbindungen.

HP 291934 (P 50). 3-Tertiäramino-1,1-di-(thienyl-2')-butane; Analgetika. Reduktion der entsprechenden 1-Buten-Derivate.

Casella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main/Fechenheim:

HP 292594 (P 50). Hydantoine, welche in 5-Stellung einen Oxy-, Alkoxy- oder Aryloxy-phenyl-Rest aufweisen; antiepileptische, aber vorwiegend hypnotische Wirkung.

Chemische Fabrik «Para» Aktiengesellschaft, Rapperswil:

HP 292596 (53). Phenyläthylessigsäure-diäthylaminoäthylester; Spasmolytikum. Man behandelt Phenyläthylacetylamid oder -harnstoff mit einer starken Mineralsäure und einem aliphatischen Alkohol und estert den erhaltenen Phenyläthylessigsäurerest mit Diäthylaminoäthanol um.

5. Lokalanästhetika

Rheinpreußen AG. für Bergbau und Chemie, Homberg/Niederrhein:

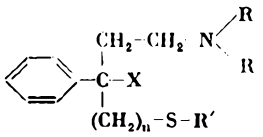
HP 289538 (P 49), **289543** und **289842-5** (50). Dimethylamino-, Diäthylamino- und Piperidino-äthylester der p-Amino-Salicylsäure. Man behandelt p-Aminosalicylsäure in Gegenwart einer starken Säure entweder direkt mit Dimethylamino-, Diäthylamino- oder Piperidino-äthanol oder mit einem Äthylenhalogenhydrin und anschließend mit Dimethylamin, Diäthylamin oder Piperidin.

6. Mittel mit Wirkung auf das vegetative Nervensystem

a) Thioäther

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 291373 (50). Verbindungen der Formel



worin R niedere Alkylreste, R' einen niedern Alkyl- oder Aralkylrest, X Wasserstoff oder eine Cyano-, Aminomethyl-, Ureidomethyl-, Acetoxymethyl- oder eine Acylgruppe und n eine Zahl von 1 bis 3 bedeutet; antiallergisch und analgetisch wirksam. Die Verbindung

mit R = R′ = Methyl, X = CN und n = 2 beispielsweise ist durch Kondensation von α-Dimethylaminoäthyl-benzylcyanid mit einem Methylmercaptoäthylhalogenid oder von α-Methylmercaptoäthyl-benzylcyanid mit einem Dimethylaminoäthylhalogenid erhältlich.

HP 291379 (50). 1-Dimethylamino-3-cyan-3-phenyl-5-methylmercapto-pentan-jodmethylat.

HP 291678 (50). 1-Dimethylamino-3-phenyl-3-(2′-methylmercapto-äthyl)-hexanon-4. Man kondensiert 1-Dimethylamino-3-phenyl-3-cyano-5-methylmercapto-pentan mit einem Äthylmagnesiumhalogenid und hydrolysiert.

HP 291937 (50). 1-Dimethylamino-3-phenyl-3-aminomethyl-5-methylmercapto-pentan. Reduktion des entsprechenden 3-Nitrils.

b) Phenyl-pyridyl-alkylamine

Dr. Michael Erlenbach und Dr. Adolf Sieglitz, Frankfurt am Main/Höchst:

HP 289541 (P 48). 1-Dimethylamino-3-phenyl-3-pyridyl-(2′)-propan; Antihistaminikum. Umsetzung von 2-Benzyl-pyridin mit einem Dimethylaminoäthylhalogenid.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 291932 (50). 1-Dimethylamino-3-(p-chlor-phenyl)-3-pyridyl-(2′)-hexanon-(4); Antihistaminikum mit langandauernder Wirkung. Umsetzung von 1-Dimethylamino-3-cyan-3-(p-chlor-phenyl)-3-pyridyl-propan mit einem Äthylmagnesiumhalogenid oder einer analog reagierenden Äthyl-Metall-Verbindung.

c) Andere

May & Baker Limited, Dagenham:

HP 289539 (P 49). N-(2-Diäthylamino-2-methyl-äthyl)-phenthiazin und die isomere 1-Methyl-Verbindung; Mittel gegen PARKINSONsche Krankheit. Man setzt ein 1,2-Halogen-diäthylamino-propan mit einer Halogenmagnesiumverbindung des Diphenylamins um und erhitzt das Reaktionsprodukt zusammen mit Schwefel auf über 150°C.

G. D. Searle & Co., Skokie (USA):

HP 291372 (P 49). Quaternäre Ammoniumsalze der Formel R–COO–R′–Q–X, worin R einen mehrringigen Kern (z. B. 9-Fluorcenyl, 9-Phenanthryl), R′ einen Alkylenrest, Q ein durch drei aliphatische Reste substituiertes N-Atom und X ein Anion bedeuten; Sympathikolytika und Spasmolytika.

Aktiengesellschaft Hommel's Haematogen, Zürich:

HP 291375 (50). α-Phenyl-buttersäure-diäthylaminoäthylester; wirkt spasmolytisch und histaminantagonistisch und stillt den Hustenreiz.

Cilag Aktiengesellschaft, Schaffhausen:

HP 292589 (50). 1-(2′-Methoxy-phenoxy)-2-isopropylamino-propan. Umsetzung von 1-(2′-Methoxy-phenoxy)-2-oxo-propan mit Isopropylamin bzw. von 1-(2′-Methoxy-phenoxy)-2-amino-propan mit Aceton in Gegenwart eines Reduktionsmittels.

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

HP 292591 (P 50). (m-Oxy-phenyl)-dimethyl-äthyl- bzw. methyl-diäthyl-ammonium-salze; heben die Wirkung von Curare auf.

7. Auf die Kreislauforgane wirkende Mittel

a) Gerinnungshemmende Polysaccharidderivate

Dr. med. Kurt Nikolai von Kaulla, Basel, und Dr. A. Wander GmbH., Niederlassung Säckingen, Säckingen:

HP 290145 (P 44). Schwefelsäureester von teilweise abgebautem Xylan.

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

HP 292592 (P 50). Polyschwefelsäureester, erhalten durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Polygulakturonsäure-methylglykosid-methylester.

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

HP 292249 (P 49). Pyrogenfreie Heparinpräparate aus pyrogenhaltigen durch Behandlung mit starken Basen (pH 12 11).

b) Andere

Dr. Helmut Legerlotz, Jersey City (USA):

HP 290138 (P 48). Salze aus Phenylalkylolaminen und optisch aktiven oder razemischen Camphersulfonsäuren; kreislauf- und herzanregend.

8. Verschiedenes

Eli Lilly & Co., Indianopolis:

HP 291376 (P 50). o-[N-2-(β-Oxy-äthoxy)-3-oxymercuri-propyl-carbamido]-phenoxyessigsäure; Diuretikum. Man löst o-Allyl-carbamido-phenoxyessigsäure in Äthylenglykol und bringt eine den Rest HOHg- bildende Verbindung (z. B. Mercuriacetat oder Mercurioxyd) zur Einwirkung.

The Wellcome Foundation Limited, London:

HP 292943 (P 50). Methan- oder Äthansulfonsäureester von Alkylenglykolen; Mittel gegen maligne Tumoren. Umsetzung von Methan- oder Äthansulfonylchlorid mit Alkylenglykolen.

W. HEMMELER

Informations Informationen Notizie

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die Winterversammlung dieser Gesellschaft findet Sonntag, den 28. Februar 1954, in Zürich statt.

Chemische Gesellschaft Zürich. Es sind folgende Vorträge vorgesehen: Im Januar 1954: Prof. Dr. A. J. P. MARTIN (London), *Gas-Liquid Chromatography.* Dr. E. HEILBRONNER (ETH Zürich), *Die Anwendung quantenmechanischer Methoden auf Probleme der organischen Chemie.* – Im Februar 1954: Prof. Dr. F. FEIGL (Rio de Janeiro), *Neue Wege in der organischen Tüpfelanalyse.* – Prof. Dr. W. KLEMM (Münster, Westfalen), *Über neuere eigene Arbeiten* (Thema noch nicht festgelegt).

D. W.

Tagung über Oxydationsprozesse in Holland. Im Mai 1954 veranstalten das «Koninklijk Instituut van Ingenieurs» und die «Koninklijke Nederlandse Chemische Vereeniging» in Zusammenarbeit mit der «Institution of Chemical Engineers» und der «Society of Chemical Industry» Englands, eine Tagung in Holland über Oxydationsprozesse. Die Tagung wird am 6. und 7. Mai 1954 im Haag stattfinden. Nähere Auskunft erteilt der Schriftführer des Niederländischen Organisationsausschusses, Amsterdam (Z), Donarstraat 1.

Gmelin-Handbuch für anorganische Chemie. Die Herausgeber sahen sich gezwungen, die Preise für alle Lieferungen des umfassenden Handbuches ab Oktober 1953 zu erhöhen. – Bei der Bedeutung dieses Standard-Werkes ist es Pflicht der Chemikerschaft aller Länder, die Anstrengungen des Gmelin-Institutes in Clausthal-Zellerfeld nach Möglichkeit zu unterstützen.

H. AMMANN

Dechema-Kolloquium. Im Dechema-Institut für Apparate- und Stoffkunde finden im Wintersemester 1953/54 einmal monatlich Kolloquien statt. Ihre Aufgabe ist es, besonders industrielle Entwicklungen auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens zu behandeln. Die Teilnahme ist nur auf namentliche Einladung möglich. Anfragen sind zu richten an: Dechema, Frankfurt am Main, W. 13, Postfach.

Internationale Tagung in Philadelphia. Vom 13. bis 25. September findet in Philadelphia (USA) die erste internationale Ausstellungstagung für Labor-, Meß- und Regeltechnik statt. Die Dechema beabsichtigt, anläßlich des Kongresses eine sechstägige und eine vierwöchige Studienreise nach den Vereinigten Staaten durchzuführen.

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

CHIMIA

Volumen 8 Fasc. 2 1954 Pag. 25–56

Räumliche Probleme in der organischen Chemie*

Von Prof. Dr. HANS DAHN

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

J. H. VAN'T HOFF und J. A. LE BEL, die als junge Chemiker im Jahre 1874 die Grundlage zur Stereochemie legten, gingen von Beobachtungen PASTEURS aus: optisch aktive Stoffe treten in Paaren auf, die sich in den gewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht unterscheiden, sondern nur darin, daß diese beiden sogenannten Antipoden die Polarisationsebene des linear polarisierten Lichtes in entgegengesetzter Richtung (jedoch um den gleichen Betrag) ablenken. Manche dieser Antipoden sind auch im Kristallbau spiegelbildlich, so z. B. gewisse Salze der rechtsdrehenden und linksdrehenden Weinsäure. Eine solche Spiegelbildlichkeit der Eigenschaften führt auf die Vermutung, daß auch die *Molekeln* von Antipoden sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (PASTEUR). Spiegelbildliches Verhalten beliebiger körperlicher Gebilde setzt Asymmetrie voraus; bei organischen Molekeln kann diese, wie VAN'T HOFF und LE BEL fanden, im einfachsten Fall dann auftreten, wenn die Valenzen um ein C-Atom tetraedrisch angeordnet sind, d.h. vom Mittelpunkt eines Tetraeders nach dessen vier Ecken führen, und zugleich vier verschiedene Substituenten tragen (Fig. 1).

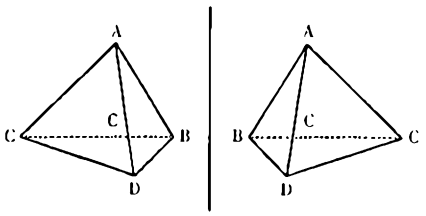


Fig. 1. Asymmetrische Tetraeder

Die Voraussage, daß optische Aktivität auftritt, wenn vier verschiedene Substituenten (der Unterschied zwischen Wasserstoff und Deuterium genügt bereits[1]) an ein C-Atom gebunden sind, hat sich seither tausendfach bewährt und bietet heute die wichtigste Stütze für die Anschauung vom tetraedrischen Bau des C-Atoms. Auf dieser Basis ruht die Entwicklung dessen, was man als die klassische Stereochemie bezeichnen kann; diese umfaßt den Teil der Stereochemie, der mit den experimentellen Hilfsmitteln der klassischen Chemie und den Denkmitteln der Strukturlehre die bekannten großartigen Erfolge erzielte. Sie ist keineswegs abgeschlossen; auch heute noch gibt es eine Breitenentwicklung, die die bewährten klassischen Methoden auf immer neue Stoffe ausdehnt, sobald die chemischen Kenntnisse hierzu ausreichen.

Gewisse Probleme konnte die klassische Stereochemie jedoch grundsätzlich nicht bewältigen; es blieben erhebliche Lücken, die erst durch modernere Denk- und Experimentiermethoden (es sei hier nur an die Röntgenographie erinnert) geschlossen werden konnten. Im folgenden soll über drei Gebiete berichtet werden, in denen in den letzten Jahren über die klassische Stereochemie hinaus wesentliche begriffliche Fortschritte erzielt werden konnten: 1. das Problem der absoluten Konfiguration; 2. einige Fragen der relativen Konfigurationsbestimmungen und 3. neue Anschauungen über die Form von gesättigten Sechsringen.

Das Problem der absoluten Konfiguration

VAN'T HOFF und LE BEL hatten einen Zusammenhang zwischen der makroskopisch wahrnehmbaren optischen Aktivität eines Stoffes und der (nicht direkt wahrnehmbaren) Asymmetrie seiner Molekeln angenommen; ein strenger Beweis für diesen Zusammenhang fehlte jedoch und mußte fehlen, solange es keine physikalische Theorie der optischen Aktivität gab, die zeigen konnte, *wie* eine gegebene Molekel die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes bewerkstelligt. Eine solche physikalische Theorie der optischen Aktivität war jedoch nicht nur aus Gründen der wissenschaftlichen Systematik erwünscht, sondern auch zur Beantwortung der folgenden Frage notwendig (Fig. 2):

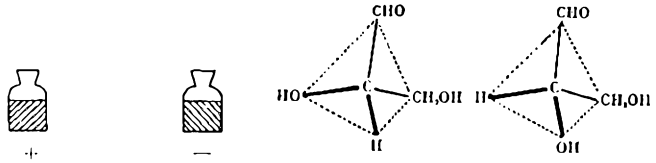


Fig. 2. Optisch aktiver Stoff und asymmetrische Formel

* Als Habilitationsvorlesung in Basel vorgetragen am 11. Juni 1953.

[1] E. R. ALEXANDER und A. G. PINKUS, J. Amer. Chem. Soc. *71*, 1786 (1949); E. R. ALEXANDER, J. Amer. Chem. Soc. *72*, 3796 (1950); E. L. ELIEL, J. Amer. Chem. Soc. *71*, 3970 (1949); W. FICKETT, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 4204 (1952).

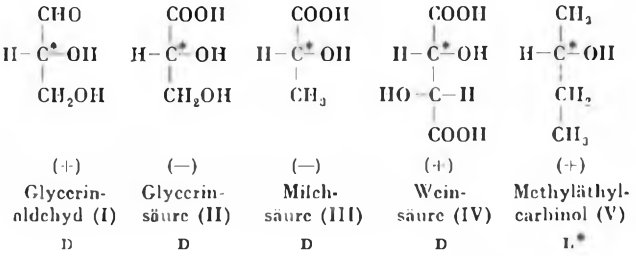
Es existieren zwei Formen des Glycerinaldehyds*, die eine rechtsdrehend (+), die andere linksdrehend (−). Bei Annahme der Tetraederstruktur kann man ferner zwei spiegelbildliche Modelle konstruieren (und aus diesen nach festen Regeln zweidimensionale FISCHERsche Projektionsformeln), die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten; das eine bezeichnet man als D, das andere als L**. Die Frage lautet: Besitzt (+)-Glycerinaldehyd die Formel D oder L ? Solange man nicht weiß, auf welche Weise die Glycerinaldehydmolekel die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes bewirkt, ist diese Frage nach der «absoluten Konfiguration» des (+)-Glycerinaldehyds nicht zu beantworten. Die Frage schien zu EMIL FISCHERS Zeit so aussichtslos zu sein, und zugleich war eine Antwort aus heuristischen Gründen so wünschenswert, daß man sich entschloß, eine willkürliche Festsetzung an die Stelle der damals unzugänglichen richtigen Antwort zu setzen, auf die Gefahr hin, später alle Resultate umkehren zu müssen. Es wurde willkürlich festgesetzt, daß Modell und Formel D dem (+)-Glycerinaldehyd zuzuordnen seien[3].

Heute darf man sagen, daß das Problem der absoluten Konfiguration des (+)-Glycerinaldehyds der wahren Lösung sehr nahegekommen ist[4]. Es war zuerst W. KUHN[5], der sich auf der Basis der modernen theoretischen Physik Vorstellungen über das Zustandekommen der optischen Aktivität machte und daraus 1935 Rechnungen ableitete, die ergaben, daß *dem (+)-Glycerinaldehyd wirklich Formel* D *zukommt*. Diese Rechnungen wurden später auch von anderen Seiten ausgebaut und bestätigt[6].

Darüber hinaus ist es nun endlich möglich geworden, das Problem auch experimentell zu bearbeiten, und zwar mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Normalerweise gestatten diese nicht, zwischen vorn und hinten und daher auch nicht zwischen rechts und links zu unterscheiden. Wenn man jedoch in die zu durchleuchtenden Kristallgitter bestimmte Schwermetallionen, z. B. Rubidium einbaut, so kann man darauf Hilfsannahmen basieren, die die Unterscheidung von hinten und vorn ermöglichen. Die Ergebnisse dieser Messungen[7] sind in bester Übereinstimmung mit den KUHNschen Rechnungen. Beide Verfahren sind nicht von vereinfachenden Hilfsannahmen frei, und es wäre z. B. wünschenswert, die Messungen an anderen Stoffen zu wiederholen; dennoch darf das Ergebnis heute auch bei vorsichtigster Beurteilung als recht gut gesichert betrachtet werden.

Einige Fragen der relativen Konfigurationsbestimmungen

Mit der Lösung des Problems der absoluten Konfiguration des (+)-Glycerinaldehyds ist das gleiche Problem auch für zahlreiche andere Stoffe gelöst, die man mit optisch aktivem Glycerinaldehyd in genetische Beziehung hat setzen können. Wenn man z. B. den rechtsdrehenden Glycerinaldehyd vorsichtig oxydiert, so erhält man die linksdrehende Glycerinsäure[8]; da die Tetraederkonfiguration des asymmetrischen C-Atoms bei dieser Reaktion nicht tangiert wird, muß (−)-Glycerinsäure (II) die gleiche Konfiguration besitzen wie (+)-Glycerinaldehyd (I). Solche Umwandlungen sind bereits früher in großer Zahl durchgeführt worden[9], um die Konfiguration eines optisch aktiven Stoffes mit der des Glycerinaldehyds zu vergleichen. Man erhielt so ganze Familien von Stoffen, deren relative Konfiguration – relativ nämlich zum Glycerinaldehyd – bekannt war (I–V).



Reihe gleicher Konfiguration an C* (sekundäre Alkohole)

Damit kennen wir heute jedoch auch die absolute Konfiguration dieser Stoffe mit gleicher Sicherheit wie diejenige von Glycerinaldehyd. Tatsächlich sind die oben erwähnten Rechnungen zur Ermittlung der absoluten Konfiguration nicht an Glycerinaldehyd, sondern an Methyläthylcarbinol (V)[10], die Röntgenmessungen an Weinsäure (IV) durchgeführt worden.

* Die folgende Argumentation wird am Beispiel des Glycerinaldehyds durchgeführt, da dieser traditionellerweise dem System der Stereochemie zugrunde liegt. Die Forschung arbeitete mit anderen Stoffen (siehe unten).

** Früher verwendete man die Buchstaben d und l, die jedoch auch manchmal zur Bezeichnung des Drehungssinnes (statt + und −) verwendet wurden und daher nicht mehr eindeutig waren[2].

[2] Vgl. H. B. VICKERY, J. Biol. Chem. *169*, 237 (1947).

[3] M. A. ROSANOFF, J. Amer. Chem. Soc. *28*, 114 (1906); E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. *24*, 1836, 2683 (1891).

[4] Zusammenfassende Darstellung: W. KUHN, Z. Elektrochem. *56*, 506 (1952); vgl. M. P. BALFE, Sci. Progr. *38*, 459 (1950).

[5] W. KUHN, Z. phys. Chem. (B) *31*, 23 (1935).

[6] W. J. KAUZMANN, J. E. WALTER und H. EYRING, Chem. Rev. *26*, 339 (1940); J. F. LANE, Science *113*, 577 (1951).

[7] J. M. BIJVOET, A. F. PEERDEMAN und A. J. VAN BOMMEL, Nature *168*, 271 (1951).

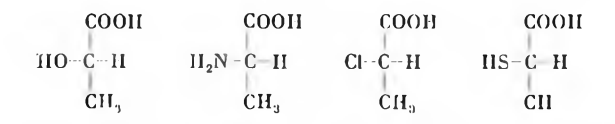
* Die Frage, ob die obige Formel von Methyläthylcarbinol als D oder L zu bezeichnen ist, bildet zusammen mit vielen ähnlichen Fragen ein noch nicht gelöstes Nomenklaturproblem. Die obige Bezeichnung folgt einem Vorschlag von R. S. CAHN und C. K. INGOLD (J. Chem. Soc. *1951*, 612), der jedoch nicht restlos zu befriedigen vermag.

[8] A. WOHL und R. SCHELLENBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. *55*, 1404 (1922).

[9] Übersicht über die ältere Literatur: K. FREUDENBERG, *Stereochemie*, p. 675 (1933).

[10] Anschluß von Methyläthylcarbinol an Glycerinaldehyd: vgl. Fußnote [6] sowie: M. L. WOLFROM, R. U. LEMIEUX, S. M. OLIN und D. I. WEISBLAT, J. Amer. Chem. Soc. *71*, 4057 (1949); J. P. LEROUX und H. J. LUCAS, J. Amer. Chem. Soc. *73*, 41 (1951); L. J. RUBIN, H. A. LARDY und H. O. L. FISCHER, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 425 (1952); K. WIBERG, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 3891 (1952).

Eine weitere Gruppe von Stoffen, deren Konfiguration relativ zueinander feststeht, sind die α-Aminosäuren. Bekanntlich kommt von den Aminosäuren (mit Ausnahme des optisch inaktiven Glycins) normalerweise nur jeweils einer der beiden Antipoden im Eiweiß vor; durch Umwandlungsoperationen wurde, vor allem von P. KARRER[11], festgestellt, daß diese natürlichen Aminosäuren sämtlich die gleiche Konfiguration, das gleiche Modell besitzen (wogegen der Drehungssinn von Verbindung zu Verbindung wechselt). Versuche, zu entscheiden, ob dieses gemeinsame Bauprinzip dem D- oder dem L-Modell des Glycerinaldehyds gleicht, stießen jedoch auf beträchtliche Schwierigkeiten: Bei Versuchen, die Aminogruppe einer optisch aktiven Verbindung durch Hydroxyl zu ersetzen, oder umgekehrt, kann die optische Aktivität verlorengehen (Racemisierung), oder – was besonders häufig vorkommt – das Modell kann in sein Spiegelbild umklappen (WALDENsche Umkehrung). Heute sind diese Schwierigkeiten weitgehend überwunden. Man hat nicht nur gelernt, durch sehr sorgfältigen optischen Vergleich[12], z.B. von Milchsäure (III) und ihren Derivaten mit Alanin (VI) und seinen entsprechenden Derivaten, diese Verbindungen sterisch aneinander anzuschließen, sondern kann auch, vor allem dank den Arbeiten der INGOLDschen Schule, aus den meßbaren kinetischen Erscheinungen, die eine Substitutionsreaktion charakterisieren, auf deren Verlauf schließen und vorhersagen, wann Beibehaltung und wann Wechsel der Konfiguration eintritt[13]. Bisher liefert noch keines der beiden Verfahren strenge Beweise, zusammen aber geben sie Resultate, die mit Zuversicht beurteilt werden dürfen: danach gehören alle natürlichen α-Aminosäuren der L-Reihe an[12,14]. Auf gleiche Weise hat man Halogen-[15] und Schwefelverbindungen[16] mit guter



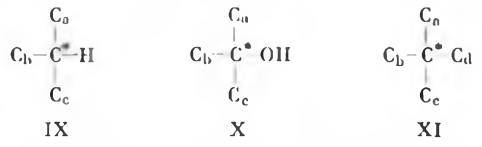
L(+)-Milchsäure L(+)-Alanin L(–)-Chlorpropionsäure L(+)-Mercaptopropionsäure

III VI VII VIII

Reihe gleicher Konfiguration am sekundären C-Atom

Wahrscheinlichkeit an das System des Glycerinaldehyds anschließen können (III, VI–VIII).

Wenn man von diesen Strukturen, deren asymmetrische C-Atome sämtlich sekundär sind, zu tertiären und quartären asymmetrischen Strukturen übergehen will (IX–XI), so ergeben sich neue Schwierigkeiten. Hier fehlen nämlich auch die chemischen Reaktionen,



Tertiäre und quartäre asymmetrische C-Atome

die einen sterisch übersichtlichen Übergang zu den sekundären asymmetrischen C-Atomen gestatten, fast vollständig; optische Vergleiche wurden bisher kaum durchgeführt. Es existiert eine Beziehung, die auf einem Vergleich des Verhaltens beim Schmelzen basiert (FREDGA[17]); da es sich hier jedoch um eine große und in sich zusammenhängende Gruppe, diejenige der Terpene und Kampfer, handelt und nur ein einziger, noch dazu indirekter Vergleich die Brücke zum Glycerinaldehyd schlagen soll, kann man diese Beziehung noch nicht als endgültig gesichert betrachten.

An dieser Stelle können komplizierter gebaute, zyklische Verbindungen mit mehreren asymmetrischen C-Atomen weiterhelfen. In vielen solchen Stoffen, z.B. Terpenen, Steroiden, Zuckern, Inositen usw., ist nämlich die Konfiguration der verschiedenen asymmetrischen C-Atome *relativ zueinander* schon lange bekannt. Dies hängt damit zusammen, daß durch den Ring die Substituenten am asymmetrischen Ring-C-Atom ziemlich starr in einer Lage festgehalten werden, so daß man, um die Konfigurationen an diesen C-Atomen relativ zueinander zu erkennen, nur noch Abstandsbestimmungen der Substituenten durchführen muß. Für solche Distanzbestimmungen aber stehen vielerlei Methoden zur Verfügung, teils physikalischer (z.B. Siedepunktsregeln), teils chemischer Natur (z.B.: Brückenbildung zwischen geeigneten Gruppen tritt nur bei geeignetem Abstand ein). Wenn nun, wie es sich häufig findet, einzelne der so verknüpften Asymmetriezentren sekundär, andere tertiär oder quartär sind, so hat man nur noch durch geeignete Abbaumethoden die verschiedenen asymmetrischen C-Atome mit daranhängenden Gruppen intakt herauszuschälen und in bekannte offenkettige Stoffe umzuwandeln, um eine eindeutige Verknüpfung der Konfigurationen zu erreichen. Im einzigen bisher durchgeführten Beispiel wurden die Shikimisäure (XII) und ihr Hydrierungsprodukt «epi»-Dihydro-shikimisäure (XIII) benutzt. In beiden Stoffen war durch geeignete Operationen, vor allem Lactonringschlüsse, die relative Lage

[11] Zusammenfassende Übersicht: A. NEUBERGER, Advances Protein Chem. *4*, 297 (1948).

[12] K. FREUDENBERG und F. RHINO, Ber. dtsch. chem. Ges. *57*, 1547 (1924); K. FREUDENBERG und A. NOE, Ber. dtsch. chem. Ges. *58*, 2399 (1925).

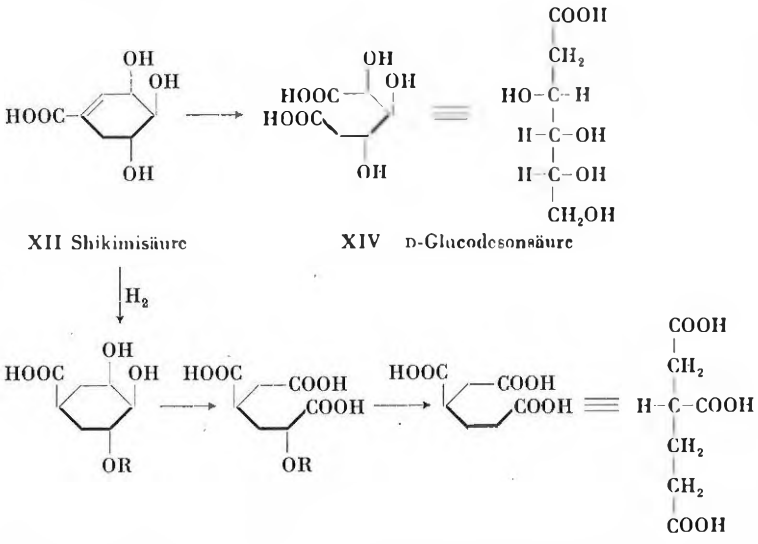
[13] W. A. COWDREY, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, S. MASTERMAN und A. D. SCOTT, J. Chem. Soc. *1937*, 1196, 1201, 1208, 1236, 1243, 1252; E. D. HUGHES, J. Chem. Soc. *1946*, 968; P. BREWSTER, F. HIRON, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD und P. A. RAO, Nature *166*, 179 (1950).

[14] P. BREWSTER, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD und P. A. RAO, Nature *166*, 178 (1950); M. L. WOLFROM, R. U. LEMIEUX und S. M. OLIN, J. Amer. Chem. Soc. *71*, 2870 (1949).

[15] K. FREUDENBERG, W. KUHN und I. BUMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. *63*, 2380 (1930); A. J. H. HOUSSA, J. KENYON und H. PHILLIPS, J. Chem. Soc. *1929*, 1700; E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, R. J. MARTIN und D. F. MEIGH, Nature *166*, 679 (1950).

[16] P. A. LEVENE, T. MORI und L. A. MIKESKA, J. Biol. Chem. *75*, 337 (1927); vgl. jedoch A. FREDGA, Ark. Kemi *14B*, Nr. 12 (1940).

[17] A. FREDGA, Ark. Kemi *14B*, Nr. 12, 15, 27 (1940); *15B*, Nr. 23 (1942); *24A*, Nr. 32 (1947); A. FREDGA und J. K. MIETTINEN, Acta Chem. Scand. *1*, 371 (1947); J. PORATH, Ark. Kemi *1*, 525 (1950); vgl. W. HÜCKEL, J. prakt. Chem. *157*, 225 (1941).



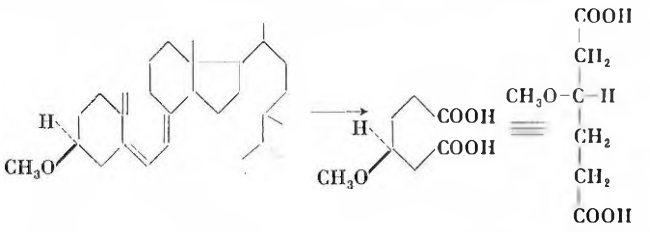
XII Shikimisäure XIV D-Glucodesonsäure

XIII a R = H XV XVI D (+)-Butan-1,2,4-tricarbonsäure
«epi»-Dihydroshikimisäure
XIII b R = CH_3

Verknüpfung von sekundären und tertiären asymmetrischen C-Atomen durch Abbau der Shikimisäure[18,19,20]

der Substituenten am Ring und damit die Beziehung der beiden Stoffe zueinander festgestellt[18]; unbekannt war dagegen, ob die Formeln XII und XIII oder ihre Spiegelbilder richtig sind. Durch oxydative Ringsprengung von XII an der Doppelbindung, wobei nach Reduktion die bekannte D-Glucodesonsäure (XIV) entstand, wurde der Anschluß an die Glucose und damit an den Glycerinaldehyd erreicht und gezeigt, daß die Formeln XII und XIII zutreffen[19]. Anderseits konnte durch Ringöffnung zwischen den Hydroxylgruppen von XIIIb und Entfernung der verbliebenen Hydroxylgruppe das tertiäre Asymmetriezentrum herausgearbeitet werden[20]. Die erhaltene D(+)-Butan-1,2,4-tricarbonsäure (XVI), deren Konfiguration damit feststeht, sollte sich mit anderen Stoffen, z. B. mit 3-Methylhexan, 3-Methyladipinsäure und mit Terpenen in Beziehung bringen lassen.

Ein ähnlicher Fall liegt bei der großen Gruppe der natürlichen Steroide vor: auch hier waren zahlreiche Strukturformeln mit der räumlichen Lage der Ringsubstituenten relativ zueinander wohl bekannt; man wußte jedoch nicht, ob die willkürlich gewählten üblichen Formeln oder ihre Spiegelbilder zutreffen. Durch Oxydation von Calciferol-methyläther (XVII) konnten REICHSTEIN und BERGSTRÖM[21] (–)-3-Methoxy-adipinsäure (XVIII) erhalten, eine Verbindung, die sich an den Glycerinaldehyd ohne prinzipielle Schwierigkeiten wird anschließen lassen. Nach theoretischen Betrachtungen,



Calciferol-methyläther (XVII) (oder Spiegelbild) (–) β-Methoxy-adipinsäure (XVIII) (oder Spiegelbild)

Abbau von Calciferol-methyläther[21]

die PRELOG[22] kürzlich veröffentlichte, dürften die bisherigen willkürlichen Formeln der Steroide stimmen, während bei den Triterpenen die üblichen Formeln mit ihren Spiegelbildern vertauscht werden mußten[23]. Auch Morphin hat sich an das System des Glycerinaldehyds anschließen lassen[24], d.h. auch seine absolute Konfiguration ist mit guter Sicherheit bekannt.

Neue Anschauungen über die Form von gesättigten Sechsringen

Ein neues Hilfsmittel, das gestattet, die Lage von Substituenten an gesättigten Sechsringen zu beurteilen, ist in der sogenannten Konformations- oder Konstellationsanalyse entstanden. Bekanntlich kann der gesättigte Sechsring, im Gegensatz zum Benzolring, wegen der Winkel am Kohlenstoff nicht eben sein*; mit tetraedrischen Modellen lassen sich zwei sessel- und eine wannenförmige Konstellation spannungsfrei realisieren, und man glaubte früher, daß die beiden in gleichen Mengen nebeneinander im Gemisch vorkommen und sich leicht ineinander umwandeln. Seit den Messungen von HASSEL[25] und PITZER[26,27] weiß man jedoch, daß die Sesselform erheblich stabiler ist als die Wannenform, und zwar deswegen, weil die H-Atome oder sonstigen Substituenten sich in dieser Konstellation am wenigsten behindern. Normalerweise darf man also die (beiden)

[18] H.O.L. FISCHER und G. DANGSCHAT, Helv. Chim. Acta *17*, 1200 (1934), *18*, 1204 (1935); vgl. R. GREWE und W. LORENZEN, Ber. dtsch. chem. Ges. *86*, 928 (1953).

[19] H.O.L. FISCHER und G. DANGSCHAT, Helv. Chim. Acta *20*, 705 (1937).

[20] K. FREUDENBERG und J. GEIGER, Liebigs Ann. Chem. *575*, 145 (1952).

[21] S. BERGSTRÖM, Helv. Chim. Acta *32*, 3 (1949); A. LARDON und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta *32*, 1613, 2003 (1949); S. BERGSTRÖM, A. LARDON und T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta *32*, 1617 (1949).

* Ebene Zeichnungen, wie z.B. die Formeln XII, XIII, XVII, werden nur zur Vereinfachung benutzt. Wenn in solchen Formeln, wie z.B. XVII, der Ring in der Papierebene liegt, werden Valenzen, die über die Ebene herausragen, durch einen vollen Strich wiedergegeben, solche, die nach unten herausragen, punktiert. Erstere werden bei Steroiden und Terpenen als β, letztere als α bezeichnet.

[22] V. PRELOG, Helv. Chim. Acta *36*, 308 (1953); W.G. DAUBEN, D.F. DICKEL, O. JEGER und V. PRELOG, Helv. Chim. Acta *36*, 325 (1953); vgl. auch J.A. MILLS, J. Chem. Soc. *1952*, 4976.

[23] T.G. HALSALL, E.R.H. JONES und G.D. MEAKINS, J. Chem. Soc. *1952*, 2862; W. KLYNE, J. Chem. Soc. *1952*, 2916.

[24] I.R.C. BICK, Nature *169*, 755 (1952).

[25] O. HASSEL und H. VIERVOLL, Acta Chem. Scand. *1*, 149 (1947); O. HASSEL und B. OTTAR, Acta Chem. Scand. *1*, 929 (1947); frühere Literatur daselbst.

[26] C.W. BECKETT, K.S. PITZER und R. SPITZER, J. Amer. Chem. Soc. *69*, 2488 (1947).

[27] D.H.R. BARTON, J. Chem. Soc. *1953*, 1027.

Sesselformen erwarten, während die Wannenform nur ausnahmsweise auftritt (Fig. 3).

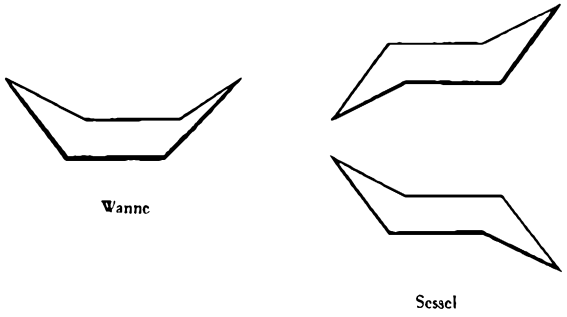


Fig. 3. Wannen- und Sesselformen des Cyclohexanrings

Dieses Bild des Sechsringes ergibt Konsequenzen für die Lage von Substituenten: von den beiden Valenzen an jedem C-Atom, die im vereinfachten flachen Cyclohexanmodell XIX (Fig. 4) über und unter die Ringebene ragen, muß in Wirklichkeit je eine an jedem C-Atom ungefähr in einer Fläche mit den Ringatomen liegen, während die andere senkrecht dazu abwechselnd nach oben und unten herausragt (XX). Die ungefähr in der Ringfläche liegenden bezeichnet man als «äquatorial» (abgekürzt *e*), diejenigen senkrecht dazu als axial (abgekürzt *a*)*; die Unterscheidung läßt sich am Modell in jedem Fall eindeutig durchführen (Fig. 4).

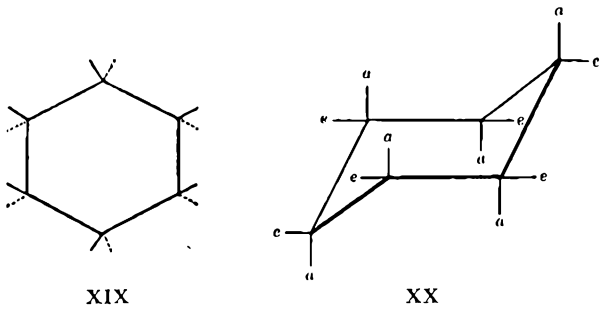


Fig. 4. Äquatoriale *(e)* und axiale *(a)* Substituenten

Die äquatoriale Lage eines Substituenten ist thermodynamisch stabiler als die axiale, weil er äquatorial von der Molekel wegragt und durch andere Substituenten (Modelle zeigen, daß es sich vor allem um solche in meta-Stellung handelt) nicht behindert wird. Wenn nur *ein* Substituent (außer H-Atomen) am Ring steht, so wird der Ring diejenige Konstellation einnehmen, in der der Substituent äquatorial liegt[25,26] (Fig. 5). Man darf jedoch präzisieren, daß die beiden Konstellationen in einem Gleichgewicht stehen, das sehr auf der Seite der einen Form liegt[35].

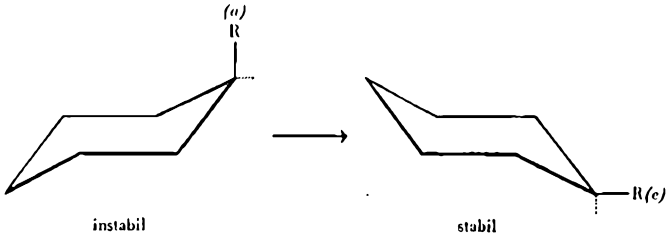


Fig. 5. Ein Substituent ist in der axialen Lage weniger stabil als in der äquatorialen

Wenn mehr als ein Substituent vorliegt, so können unter Umständen nicht alle gleichzeitig äquatorial liegen; dies hängt von ihrer Stellung relativ zueinander (cis oder trans) ab. Bei zwei para-ständigen Substituenten z.B. können beide äquatorial sein (XXIII), wenn der eine die obere, der andere die untere Lage an seinem C-Atom einnimmt, d.h. wenn sie im üblichen flachen Modell (XXI) trans-ständig sind (Fig. 6). Die Konstellation XXII der gleichen Molekel wird als besonders unstabil (beide Substituenten axial) nicht vorkommen. – Wenn dagegen die beiden para-Substituenten cis-ständig sind (XXIV), dann kann nur jeweils einer äquatorial sein, der andere muß axial werden (XXV); in der Regel wird dies letztere Los den kleineren von beiden treffen. Da also bei cis-Anordnung ein Substituent axial liegt, muß sie im ganzen weniger stabil sein als die zweifach-

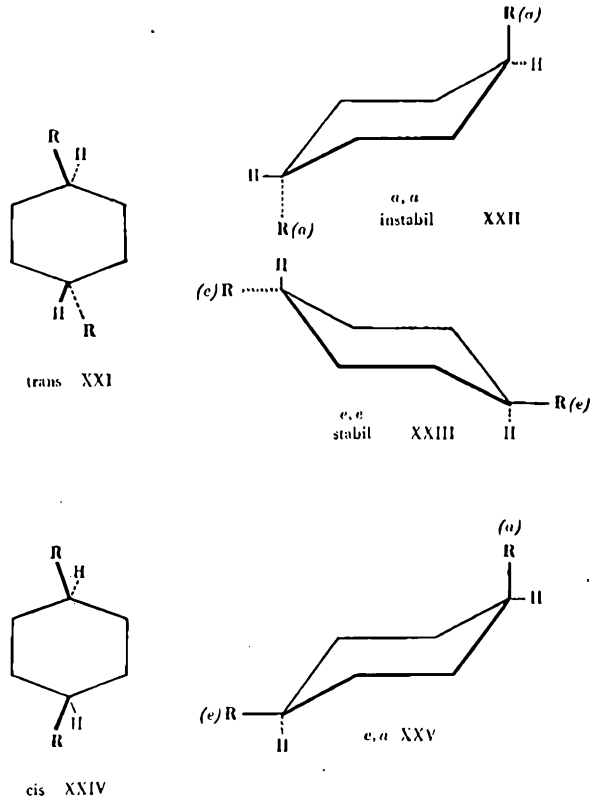


Fig. 6. Zwei para-ständige Substituenten. Bei trans-Stellung (XXI) ist die Konformation XXIII *(e, e)* stabiler als XXII *(a, a)*; bei cis-Stellung (XXIV) kann in jeder Konformation nur ein Substituent äquatorial liegen (XXV)

* Der Ausdruck «polar» *(p)*, der hierfür bisher häufig benutzt wurde[28], gibt zu Verwechslungen mit elektrischer Polarität Anlaß, um die es sich hier jedoch nicht handelt. Daher wurde von BARTON, HASSEL, PITZER und PRELOG[28] die Bezeichnung «axial» eingeführt.

[28] D.H.R.BARTON, O.HASSEL, K.S.PITZER und V.PRELOG, Nature *172*, 1096 (1953).

äquatoriale trans-Anordnung; diese Regel war empirisch schon viel früher gefunden worden. Das gleiche gilt für ortho-disubstituierte Sechsringe; bei meta-Disubstitution sind die Stabilitätsverhältnisse von cis und trans gerade umgekehrt, eine Konsequenz der neuen Vorstellungen, die mit älteren Ansichten in Widerspruch steht, sich jedoch experimentell bestätigen ließ[29].

Wenn zwei Sechsringe anelliert sind, wie im Dekalin, so kann man sie auch als sich wechselseitig in o-Stellung substituierend betrachten, also das gleiche Prinzip anwenden. Damit erklärt sich die bekannte Tatsache, daß trans-Dekalin stabiler ist als cis-Dekalin[25, 27, 30]; in beiden sind beide Ringe sesselförmig!

Das gleiche gilt auch für die Steroide[27, 31]. Es hat schon immer Verwunderung erregt, daß die Natur von den zahlreichen Stereoisomeren (bei 8 asymmetrischen C-Atomen im Ringsystem des Cholestanols sind 256 Isomere zu erwarten) nur sehr wenige Modelle bevorzugt. Wenn man die wohlbekannte räumliche Formel einer Verbindung vom Typ des Cholestanols einmal konsequent in der Sesselform zeichnet (Fig. 7), so läßt sich erkennen, daß dies die bei weitem stabilste aller möglichen Formen sein muß, weil hier alle Ringe (und die Substituenten daran) gegenseitig äquatorial liegen. Die Molekel ist dann ein starres Scheibchen, was man übrigens aus röntgenographischen Messungen schon lange wußte[32]. Von diesem Standpunkt aus betrachtet ist es auch nicht mehr so verwunderlich, daß neuere Steroidsynthesen[33] trotz der großen Zahl von Möglichkeiten gerade das richtige Stereoisomere erreichen: es ist dies eben diejenige Form, die die Molekeln bevorzugt einnehmen. – Auf der gleichen Basis läßt sich z. B. erklären, warum β-Glucose stabiler ist als die α-Form[25, 34].

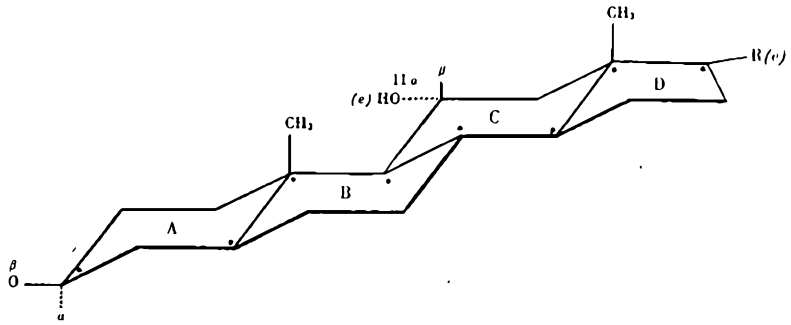


Fig. 7. Konformation der Cholestanmolekel (mit Substituenten in 3- und 11-Stellung)

Nicht nur die Stabilität, sondern auch die Reaktionsfähigkeit von Substituenten an Ringverbindungen kann man durch das neue Prinzip deuten[27, 31]. Den Modellen läßt sich leicht entnehmen, daß axiale Substituenten viel stärker durch den Ring gehindert werden als die herausragenden äquatorialen Gruppen. Reaktionen *an* diesen Gruppen, z. B. Veresterungen und Verseifungen an Hydroxyl- und Carboxylgruppen, gehen daher leichter vor sich, wenn diese Gruppen äquatorial sind[35, 36]. So erklärt sich z. B. die Tatsache, daß Acetoxygruppen in der 3β-Stellung des Cholestanols (äquatorial) leichter verseift werden als in 3α (axial), und in 11β (axial) schwerer als in 11 α (äquatorial)[37].

Wenn es sich dagegen darum handelt, Reaktionen nicht *an* den Substituenten durchzuführen, sondern diese gegen andere zu vertauschen (z. B. OH gegen Cl) oder abzuspalten (z. B. Wasserabspaltung aus Alkoholen zur Ausbildung einer Doppelbindung), so gelten andere Regeln. Weil das Reagens bei Austauschreaktionen gewöhnlich «von der Rückseite» her angreift, müßte es bei äquatorialer Stellung vom Ringzentrum aus wirken, was aus Platzmangel kaum möglich ist; für eine solche Reaktion kommen also in erster Linie axiale Gruppen in Frage, äquatoriale sollten reaktionsträge sein. Das entsprechende gilt für Abspaltungsreaktionen; hier sollten normalerweise die beiden abzuspaltenden Gruppen (z. B. H und OH an benachbarten C-Atomen) mit den betreffenden C-Atomen in der gleichen Ebene liegen; dies ist nur möglich, wenn beide Substituenten axial stehen[31].

Mit Hilfe der neuen Betrachtungsweise, die zuerst von BARTON[31] angewendet wurde, läßt sich ein sehr großes Tatsachenmaterial von stereospezifischen Reaktionen, vor allem auf dem Gebiet der Steroide und Terpene, in überzeugender Weise deuten. Heute kann das Prinzip als so weit gesichert gelten, daß man es zur Konfigurationsermittlung bei unbekannten Verbindungen benutzen darf[29, 38]. Es ist zu erwarten, daß die Bezeichnungen *e* und *a* die alten Ausdrücke cis und trans sowie α und β zwar nicht verdrängen, wohl aber weitgehend ergänzen werden.

[20] K.S. PITZER und C.W. BECKETT, J. Amer. Chem. Soc. *69*, 977 (1947); F.D. ROSSINI und K.S. PITZER, Science *105*, 647 (1947); H.L. GOERING und C. SERRES, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 5908 (1952); D.S. NOYCE und D.B. DENNEY, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 5912 (1952); S. SIEGEL, J. Amer. Chem. Soc. *75*, 1317 (1953); A.K. BOSE, Experientia *9*, 256 (1953).

[30] O. BASTIANSEN und O. HASSEL, Nature *157*, 765 (1946); R.B. TURNER, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 2118 (1952); W. HÜCKEL, Liebigs Ann. Chem. *441*, 1 (1925), *533*, 1 (1938).

[31] D.H.R. BARTON, Experientia *6*, 316 (1950); D.H.R. BARTON und E. MILLER, J. Amer. Chem. Soc. *72*, 1066 (1950); D.H.R. BARTON und W.J. ROSENFELDER, J. Chem. Soc. *1951*, 1048.

[32] J.D. BERNAL, Nature *129*, 277 (1932); Chem. & Ind. *51*, 466 (1932).

[33] L.H. SARETT, G.E. ARTH, R.M. LUKES, R.E. BEYLER, G.I. POOS, W. F. JOHNS und J. M. CONSTANTIN, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 4974 (1952), *75*, 422, 2112 (1953).

[34] R.E. REEVES, J. Amer. Chem. Soc. *72*, 1499 (1950).

[35] E.L. ELIEL, Experientia *9*, 91 (1953).

[36] L. F. FIESER, J. E. HERZ, M. W. KLOHS, M. A. ROMERO und T. UTNE, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 3309 (1952).

[37] L.F. FIESER und M. FIESER, *Natural Products Related to Phenanthrene* (1949).

[38] A.K. BOSE, Experientia *8*, 458 (1952).

Entwicklung und Stand der chemischen Holzforschung

Von Privatdozent Dr. HERMANN F. J. WENZL, Luzern

Vorbemerkung

Eingedenk der Tatsache, daß das Schrifttum über den an Bedeutung täglich zunehmenden Roh- und Werkstoff «Holz» in den letzten zehn Jahren einen ungeheuren Umfang angenommen hat, was wiederum darin zum Ausdruck kommt, daß allein in diesem Zeitraum annähernd zwanzig inhaltsreiche Bücher über diesen Gegenstand und damit in Zusammenhang stehende Fragen erschienen sind und daß das zeitschriftenmäßige Publikationsfeld über das Holz und seine Komponenten sich auf über fünfzig Zeitschriften erstreckt, erscheint es fast vermessen, in einem kurzen Aufsatz einen Überblick über dieses Fachgebiet vermitteln zu wollen.

Es kommt noch erschwerend hinzu, daß man heute kaum mehr von einer chemischen Holzforschung allein sprechen kann, muß sich doch der Chemiker ebenso mit gewissen botanischen, anatomischen, pflanzenphysiologischen, biologischen, physikalischen und physiko-chemischen Fragen beschäftigen, wenn er den von der Natur so heterogen, jedoch nach unfaßbaren Gesetzmäßigkeiten so logisch aufgebauten Naturstoff Holz verstehen und kennenlernen und in seiner zweckmäßigen technologischen Verwertung beherrschen will. So können die nachfolgenden Zeilen nur einen sehr oberflächlichen Überblick über die in Rede stehenden Probleme und den Stand der zu ihrer Lösung unternommenen Untersuchungen vermitteln, wobei auf die Wiedergabe der gesamten technologisch abgestellten Forschung verzichtet und diese gegebenenfalls einer anderen Studie vorbehalten werden muß. Soweit Literaturangaben erfolgen, stellen sie jeweils nur einige besonders charakteristische Arbeiten heraus und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit oder Lückenlosigkeit. Für ein eingehenderes Studium muß auf die Fachliteratur verwiesen werden.

Holzanatomie

Der Ursprung unserer heutigen Waldbäume liegt bei den Gymnospermen, denen die Nadelhölzer angehören, 200 bis 300 Millionen Jahre und bei den Angiospermen (Laubhölzer) über 100 Millionen Jahre zurück. Die erste, im Karbon vorherrschende Gruppe der Gymnospermen, die Samenfarne, zeigt bereits Kambium und Dickenwachstum. Sie ist an der Bildung der großen Steinkohlenlagerstätten beteiligt und stirbt mit dem Ende des Paläozoikums aus[1]. Bennettitales finden sich im Jura und enden mit der Kreide. Cycadales finden wir im Mesozoikum, sie zeigen Dickenwachstum und Kambium, und ihr Holz besteht aus Tracheiden mit Hoftüpfeln[2]. Die Coniferophyten bilden hohe und verzweigte Stämme im Gegensatz zu den Cycadophyten, weisen dicke Holzschichten und geringe Mark- und Rindenzonen auf. Die zur Coniferophytengruppe gehörenden Cordaitales bilden die ersten großen Wälder des Karbons. Sie sind die Vorfahren unserer heutigen Nadelhölzer und sterben im Perm am Ende des Paläozoikums aus[3]. Im Perm tauchen die Coniferales auf, die zur Bildung der tertiären Braunkohlenlager beitrugen und heute die wichtigsten nutzholzerzeugenden Arten darstellen.

Im Jura häufen sich die Angiospermen, zu denen die Dikotylen mit den zahlreichen Laubholzgattungen gehören. Ihr Holz ist zersetzlicher als das der Coniferales, da weniger ligninreich und ohne Harz; auch sie sind an der Bildung der Braunkohlenlager beteiligt. Trotz der in den unendlich langen Zeiträumen auftretenden starken klimatischen Schwankungen vom milden Regenklima im Karbon zum kühleren Mesozoikum, vom subtropischen Klima der Kreide, dem gemäßigten Klima des Pliozän zur Eiszeit, welche die Baumflora weitgehend gelichtet hat, ist der Aufbau des Nadelholzes im wesentlichen gleichgeblieben. Tracheiden mit Hoftüpfeln, verbunden durch Markstrahlen, ausgeprägte Jahrringbildung sind bereits im Tertiär vorhanden. Laub- und Nadelhölzer müssen sich in ihrer Entwicklung verhältnismäßig früh voneinander getrennt haben, was nicht nur aus der Verschiedenheit der Zellenbildung, sondern auch aus der Bildung von Zug- und Druckholz hervorgeht, worauf noch zurückzukommen sein wird.

Im Holz sind drei Gewebearten zu unterscheiden: Leitgewebe, Festigungsgewebe und Speicher- oder Nährgewebe. Bei den Nadelhölzern dient die Frühholzzelle insbesondere der Leitung, die Spätholzzelle mehr der Festigung. Bei den Laubhölzern bilden sich verschiedene Zellarten aus, die nur für Leitung oder nur für Festigung oder Speicherung bestimmt sind. Daneben gibt es noch Gewebe mit Sonderfunktionen, welche den Stamm in eine bestimmte Schwerkraftlage oder Lage zum Licht bringen sollen. Interessant ist, daß die Nadelhölzer hierzu Druckkräfte benützen und Druckholz bilden, während die Laubhölzer Zugkräfte anwenden und Zugholz bilden. Die Wasserleitung spielt im Holz eine besondere Rolle. Da die Permeabilität der verholzten Zellwandungen gering ist, müssen Wasserdurchtrittsstellen vorgesehen sein. Dies sind die Tüpfel, Wandstellen, in welchen die Wand bis auf eine dünne Schließhaut, die Kambialwand, ausgespart ist. Die Schließhäute sind etwa 0,5 μ dick und besitzen sehr kleine Poren von etwa 20 mμ Durchmesser. Tracheiden sind die Urform der Holzzellen, und etwa 90 % der Holzsubstanz der Nadelhölzer sind aus Tracheiden aufgebaut. Es sind röhren-

[1] C. J. CHAMBERLAIN, *Gymnosperms, Structure and Evolution*, Chicago 1935.

[2] W. ZIMMERMANN, *Phylogenie der Pflanzen*, Jena 1930.

[3] R. TRENDELENBURG, *Das Holz als Rohstoff*, München 1939.

förmige, geschlossene Zellen, die bei Laubhölzern unter 1,5 mm, bei Nadelhölzern bis zu 7 mm lang sein können. Ihre Länge nimmt mit zunehmendem Stammalter zu, ebenso steigt die mittlere Faserlänge mit der Stammeshöhe zunächst an und geht nach der Spitze zu wieder zurück[4].

Die tracheidenähnliche Urholzzelle der Laubhölzer hat sehr verschiedenartige Zellarten herausgebildet. Man unterscheidet Gefäße verschiedenen Durchmessers und ganz verschiedener Länge, die innen mit Versteifungselementen in Ring- oder Spiralform versehen sind. Die Endflächen können perforiert sein und so durch Aneinanderreihen von Gefäßzellen Röhrensysteme gebildet werden, welche nach kapillaren Gesetzmäßigkeiten den stofflichen Transport innerhalb des Stammes bewerkstelligen[5].

Die anatomischen Charakteristika der Nadel- und Laubhölzer lassen sich nach H. P. Brown[6] wie folgt zusammenfassen:

Die *Nadelhölzer* sind verhältnismäßig einfach aufgebaut. 85–95 % des Holzvolumens bestehen aus Längstracheiden, welche in ununterbrochenen radialen Reihen angeordnet sind. Die Markstrahlen sind klein und unregelmäßig und enthalten zuweilen Harzgänge. Sie bestehen fast ganz aus Markstrahlparenchym oder aus diesem und Strahlenprosenchym. Im Vergleich mit den Längstracheiden sind diese Zellen sehr klein. Längsparenchym bildet, wenn es überhaupt zugegen ist, nie einen bemerkenswerten Anteil des Holzvolumens. Harzgänge kommen bei Kiefer, Fichte, Lärche und Tanne regelmäßig vor. Sie sind in die Längstracheiden eingebettet und die Quergänge werden in mehrreihige Markstrahlen eingelagert. Sie stehen untereinander in Verbindung und bilden das Harzsystem des Baumes. Die für die chemisch-technologische Holzverwertung wichtigen Fasern bestehen fast ausschließlich aus den Längstracheiden, da die übrigen Holzzellen zu kurz sind und beim mechanischen Sortierprozeß verlorengehen.

Im Gegensatz hierzu sind die *Laubhölzer* recht komplizierte Gebilde. Dies rührt zum großen Teil von der Anwesenheit der Gefäße her, welche die einzelnen Zellen der Laubhölzer zu einem langen, ununterbrochenen Röhrensystem mit Querverzweigungen gestalten. Im ringporigen Holz sind die Gefäße im Frühholz größer als im Spätholz (Eiche, Esche). In zerstreutporigen Hölzern sind die unregelmäßig verteilten Gefäße mehr von gleicher Größenordnung (Birke, Erle, Buche). Die weiten Frühholzzellen werden nach kurzer Zeit bei ringporigen Hölzern durch Füllzellen oder Thyllen verstopft und außer Funktion gesetzt. Diese Füllzellen erhöhen die mechanische Widerstandsfähigkeit des Holzes. Sklerenchymfasern (Hartfasern, Libriformfasern) bilden das Festigungsgewebe. Diese Fasern sind untereinander mit ihren Enden verzahnt, enthalten kein lebendes Plasma mehr, und die innere Wandschicht ist beim Zugholz verdickt. Das Speichergewebe besteht aus Längsparenchymzellen, die aus Kambiumzellen entstehen. Das Parenchym liegt an den Gefäßen oder findet sich zonenweise im Spätholz.

Zwischen diesen verschiedenen Zellarten existieren die verschiedensten Übergänge, indem Sklerenchymfasern auch zur Leitung von Wasser dienen, dickwandige Gefäße auch zur Festigung beitragen und Sklerenchymfasern der Stoffspeicherung helfen. Die Markstrahlen sind ähnlich gebaut wie diejenigen der Nadelhölzer, doch fehlen die Markstrahltracheiden.

[4] R. Hartig, *Holzuntersuchungen*, Berlin 1901. R. Trendelenburg, a.a.O. E. Hägglund, Papierfabr. *33*, 73 (1935).

[5] A. J. Stamm, *Passage of Liquids, Vapors, and Dissolved Materials Through Softwoods*, U.S. Dept. Agr. Techn. Bull. No. 929 (1946).

[6] H. P. Brown, in Wise und Jahn, *Wood-Chemistry*, Vol. 1, New York 1952.

Zellwandforschung

Die aus dem anatomischen Aufbau und entstehungsgeschichtlich bedingte Heterogenität läßt klassische chemische Untersuchungsmethoden für die Aufklärung der Zusammensetzung der Zellwand wenig erfolgreich erscheinen. Botaniker haben frühzeitig den Aufbau der Zellwand durch Anfärbungsversuche aufzuklären versucht. Auf diese Methoden[7] wird am Schluß dieses Abschnittes nochmals zurückzukommen sein. Es ist verständlich, daß diesen Methoden nur in Verbindung mit spezifischen, mikrochemischen Reaktionen eine gewisse Sicherheit in der Aussagebereitschaft zukommen kann[8]. Eine andere, aussichtsreichere Methode ist die Anwendung von polarisiertem Licht, das die Lage und Orientierung der Cellulosekristallite in der Zellwand enthüllt[9]. Die sicherste Methode ist die Ausführung spezifischer Mikroreaktionen an Dünnschnitten unter dem Mikroskop. Bailey und Kerr[9] geben auf Grund ihrer umfangreichen Untersuchungen die folgende Terminologie des Zellwandaufbaues, wobei auf Abb. 1 hingewiesen sei:

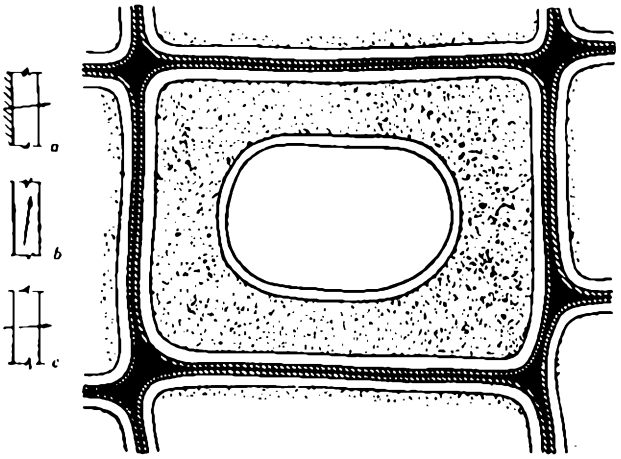


Abb. 1. Querschnitt durch eine Holzfaserzelle nach Kerr und Bailey. Die schwarze Zone stellt die Mittellamelle oder interzellulare Substanz dar. Die quergestrichelten Zonen zu beiden Seiten der Mittellamelle kennzeichnen die primäre Zellwand, die gemeinsam mit der Mittellamelle stark lignifiziert ist. Die äußere (weiße), mittlere (punktierte) und innere Schicht der sekundären Zellwand sind links im Bild mit *a*, *b* und *c* gekennzeichnet, wobei die Pfeile die bevorzugte Orientierung der Fibrillen angeben

Die Zwischenzellsubstanz oder wirkliche Mittellamelle umfaßt mit einer primären Wand auf jeder Seite im ursprünglichen oder kambialen Stadium der Entwicklung die gesamte Zellwand. Im Stadium der Alterung wird auf die primäre Wand sodann eine sekundäre Wandschicht aufgelagert, wobei die Dicke dieser Schicht Variationen unterworfen ist. Im Endzustand haben alle Faserelemente eine dreischichtige Struktur, was sich im polarisierten Licht nachweisen läßt. Die innerste und äußerste Schicht ist gleichmäßig dünn, während die mittlere Schicht in dünnwandigen Zellwandungen dünn, in dick-

[7] L. Mangin, C. R. Acad. Sci. *107*, 144 (1888), *109*, 579 (1889), *110*, 295 (1890).

[8] H. E. Deadswell und D. J. Ellis, J. Counc. Sci. Ind. Res. *13*, 44 (1940); J. H. Graff, Paper Trade J. *109*, No. 11, 65 (1939); W. M. Harlow, Paper Trade J. *112*, No. 23, 31 (1941).

[9] T. Kerr und J. W. Bailey, J. Arnold Arboretum *15*, 327 (1934).

wandigen dick ist. Es ist somit diese mittlere Schicht, welche die Variationen hervorruft. Diese Dreischichtigkeit der Zellwand ist ein physikalisches Phänomen, und sie wird durch die verschiedene Orientierung der kristallinen Kettenmoleküle in den verschiedenen Zellwandschichten begründet. In den äußeren und inneren Schichten sind die Kristallite nahezu senkrecht zur Faserachse, in der Mittelschicht nahezu parallel dazu gelagert. In den Holzmarkstrahlzellen ist die bevorzugte Orientierung der Kristallite quer zur Zelle[10], die daher im Gegensatz zu den senkrechten Faserelementen in der Hauptsache in der Querrichtung quillt.

Die Orientierung der Kristallite in der Zellwand war begreiflicherweise Gegenstand zahlreicher Untersuchungen[11], wobei in Übereinstimmung mit den Feststellungen von WARDROP und PRESTON[12] über die Doppelbrechung an unter verschiedenem Schnittwinkel hergestellten Dünnschnitten aus Holz nach BAILEY und BERKLEY[13] die oben skizzierten bevorzugten Orientierungen bestätigt wurden. Diese Bestätigung wurde durch die Einlagerung von Jodkristallen in das Hohlraumsystem der Cellulose erhalten.

Die Trennungslinie zwischen den den Holzkörper aufbauenden und in der Zellwand vorhandenen Komponenten, wie Lignin und Polyuronide, Cellulose und Cellulosane, ist verständlicherweise fließend. Es ist schwierig, eine Komponente herauszulösen, ohne eine andere zu verändern. Sicherlich sind auch Lignin und gewisse Hemicellulosen, Cellulose, Xylane und Mannane miteinander vergesellschaftet, und sie mögen am Aufbau gemeinschaftlichen Anteil haben. Trotzdem hat die Zellwandchemie und damit die chemische Holzanalyse in den letzten zehn Jahren beachtliche Fortschritte erzielt.

Die Mittellamelle besteht nach den Untersuchungen von RITTER[14] und von BAILEY[15], ungeachtet der möglichen Anwesenheit von gewissen Pecto-Polyuroniden, in der Hauptsache aus Lignin. Diese Feststellung RITTERS war für ihre Zeit von grundsätzlicher Bedeutung, da bis dahin die Auffassung vorherrschend war, daß hauptsächlich die sekundäre Wand der Sitz des Lignins sei. LANGE[16] hat durch Ultraviolettmikroskopie diesen Befund bestätigt und schätzt, daß Fichte 70 % des Lignins in der Mittellamelle enthält. Die Tatsache, daß völlig delignifizierte Schnitte nicht zu sofortiger, selbständiger Trennung der Zellwände führen, ist nach HARLOW[17] darauf zurückzuführen, daß die Zellwandungen beim Wachstum an einzelnen Stellen unter Verdrängung der intercellularen Substanz in Kontakt kommen und so durch Kohäsion der primären Zellwände zusammengehalten werden[18].

Die primäre Zellwand, ursprünglich Kambialwand, besteht aus Cellulose, welche im polarisierten Licht hell erscheint, aus Cellulosanen und gewissen Anteilen an Pecto-Polyuroniden. Strukturmäßig ergeben sich spiralförmige Anordnungen der Fibrillen. Mit zunehmendem Wachstum werden größere Ablagerungen von Lignin beobachtet. Holzfasern sind immer von der Primärwand umschlossen, die nur wenig dehnbar ist und leicht zerreißt[19]. Läßt man auf Fasern starke Quellmittel einwirken, so ergeben sich unter Einschnürung gewisser Teile starke Kugelquellungen. Diese Erscheinung war die Veranlassung für die Annahme von Querelementen[20]. Es besteht jedoch Grund zu der Annahme, daß diese Erscheinung mit einem gewissen Restligningehalt in der Wandschicht in Verbindung zu bringen ist, da die völlig ligninfreie und die stark lignifizierte Zellwand diese Kugelquellung nicht zeigen. Die Schwierigkeit der Trennung der primären von der sekundären Wand und die Mehrschichtigkeit einer jeden Wand machen es ohnehin schwierig zu entscheiden, ob das Phänomen auf die primäre Wand oder auf die äußere Schicht der sekundären Wand zurückzuführen ist. Jedenfalls bereitet die Delignifizierung der primären Wand die größten Schwierigkeiten[21].

Behandelt man die sekundäre Wand mit celluloselösenden, hydrolysierenden Mitteln, so erhält man ein zusammenhängendes «Ligninskelett». Delignifizierende Reagenzien liefern im Gegensatz hierzu bei schonender Behandlung ein Cellulose-Kohlenhydrat-Skelett. Diese beiden Zellwandkomponenten müssen sich daher im Entwicklungsstadium gegenseitig durchdrungen haben, wobei das Lignin zonenweise und ringförmig angereichert sein kann. Dies kann durch Diffusion innerhalb der gelartigen Zellwandkomponenten geschehen sein. Die festigkeitserhöhende Funktion des Lignins kommt darin zum Ausdruck, daß sich dieses in den Zellen von Druckholz häufig in kompakten Zonen in der Nähe des Lumens vorfindet.

Die in der primären Zellwand vermuteten Querelemente und Hautsubstanzen konnten nach neueren elektronenmikroskopischen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Solche Untersuchungen sind für die Erkenntnis über den Aufbau der Zellwand von ausschlaggebender Bedeutung gewesen, obwohl der Ausführung erhebliche Schwierigkeiten im Wege lagen. Die Herstellung von Dünnschnitten unter 0,1 μ Dicke und die Notwendigkeit der absoluten Trocknung des Untersuchungsmateriales waren zu lösende Probleme. Die Untersuchungen bestätigten indessen den fibrillären Aufbau der Zellwand[22].

[10] G. J. RITTER und R. L. MITCHELL, Paper Trade J. *108*, No. 6, 33 (1939).
[11] R. D. PRESTON, Phil. Trans. Roy. Soc. *B 224*, 131 (1934), *B 133*, 327 (1946), *B 134*, 202 (1947).
[12] A. B. WARDROP und R. D. PRESTON, Nature, *160*, 911 (1947).
[13] I. W. BAILEY und E. E. BERKLEY, Amer. J. Bot. *29*, 231 (1942).
[14] G. J. RITTER, Ind. Eng. Chem. *17*, 1194 (1925).
[15] A. J. BAILEY, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *8*, 389 (1936).
[16] P. W. LANGE, Svensk Papperstidn. *47*, 262 (1944).
[17] W. M. HARLOW, Paper Trade J. *112*, T. Sect. 31 (1941).
[18] A. B. WARDROP und H. E. DADSWELL, J. Counc. Sci. Ind. Res. Bull. *221*, 5 (1947).
[19] A. L. M. BIXLER, Paper Trade J. *107*, No. 15, 29 (1938).
[20] M. LÜDTKE, Biochem. Z. *233*, Bd. 1., Nr. 3 (1931).
[21] C. H. CARPENTER und H. F. LEWIS, Paper Trade J. *99*, No. 3, 37 (1934); W. M. HARLOW, Paper Trade J. *116*, No. 15, 52 (1943), *ibid.* *117*, No. 2, 27 (1943).
[22] G. R. SEARS und E. A. KREGEL, Paper Trade J. *114*, No. 12, 43 (1942).

Cellulose ist an und für sich infolge ihres geringen Streuungseffektes für elektronenmikroskopische Aufnahmen nicht sehr geeignet. Die Versuche zur Erhöhung der Kontraste gingen in drei Richtungen: 1. Metallisierung (Beschattung) mit Metalldampf unter bestimmtem Auftragswinkel, 2. das Abdruckverfahren, welches darin besteht, daß die Faser in einen erstarrenden Nitrocellulosefilm eingepreßt wird und der im Film entstandene Abdruck anschließend nach 1. beschattet wird, 3. Anwendung von elektronen-wirksamen, anorganischen Lösungen, welche den Streuungseffekt vergrößern[23]. Alle drei Verfahren haben zu sehr guten Resultaten geführt.

Die topochemische Bestimmung der Hemicellulosen in der Zellwand ist nicht einfach, da die zur Charakterisierung verwendeten Reagenzien zumeist auch das Lignin beeinflussen. Im allgemeinen wird die Ansicht vertreten, daß die Verkittung zwischen den Fibrillen und den verschiedenen Zellwandschichten auf die Hemicellulosen zurückzuführen sei. Auf diese Zusammenhänge wird noch zurückzukommen sein. Bei Anwendung von Anfärbungsmethoden mit Farbstoffen zur Identifizierung der chemischen Zusammensetzung der Zellwand ist Vorsicht geboten. Infolge der verschiedenen Adsorptionsfähigkeit der einzelnen Zellwandschichten und zum Teil wohl auch infolge ihrer unterschiedlichen Permeabilität und der ungleichen Diffusionsgeschwindigkeit der Farbstoffkomponenten können Überschneidungen in der Anfärbung entstehen, welche zu Fehlschlüssen Veranlassung geben können[24].

Farblose, chemische Reagenzien, welche mit Komponenten der Zellwand spezifische Farbreaktionen geben, gehören unter peinlicher Einhaltung der Reaktionsbedingungen noch zu den zuverlässigsten Aussagen[25].

Summative Holzanalyse

Wie schon in den vorangehenden Abschnitten ausgeführt worden ist, bereitet die analytische Trennung des Holzes in seine Komponenten aus mehreren Gründen erhebliche Schwierigkeiten. Einmal sind trotz weitgehender konstitutioneller Aufklärung der einzelnen Zellwandbestandteile spezifische Reaktionsmittel, welche die selektive Herauslösung einer Komponente gestatten, selten; zum zweiten sind Art und Umfang der gegenseitigen Verknüpfung der Zellwandkomponenten noch zu wenig bekannt. So kommt es, daß ein Reaktionsmittel fast stets mehrere Komponenten anspricht. Immerhin ist es auf diese Weise doch möglich geworden, eine gruppenweise Analyse durchzuführen und diese Gruppenergebnisse zu summieren, weshalb auch hier im Anschluß an den englischen Sprachgebrauch von summativer Analyse gesprochen werden soll. Diese summative Holzanalyse gestattet überraschende Einblicke in den chemischen Aufbau der verschiedenen Holzarten und ihre Bedeutung zum Studium der ecologischen Bedingungen des Wachstums und Zerfalls, der Widerstandsfähigkeit gegen Holzschädlinge, der Einsatzfähigkeit für die chemisch-technologische Holzverwertung steht außer jedem Zweifel.

Es war PAYEN[26], der durch Delignifizierung des Holzes die Cellulose vor mehr als hundert Jahren isolierte und als solche bezeichnete. SCHULZE[27] differenzierte etwa fünfzig Jahre später zwischen Cellulose und begleitenden Kohlenhydraten, die er *Hemicellulosen* nannte. Weder die von PAYEN noch von SCHULZE angewandten Methoden konnten aber die Zellwandbestandteile in unveränderter Form zugänglich machen. Ausgehend von richtungweisenden Vorversuchen von FREMY und TERREIL[28] und von MÜLLER[29], schufen CROSS und BEVAN[30] die unter ihren beiden Namen bekanntgewordene Chlor-Alkali- bzw. Chlor-Natriumsulfit-Behandlung, bei welcher das Lignin in eine chlorierte Verbindung übergeht, die in Alkalien löslich ist und so unter weitgehender Schonung des Cellulose-Kohlenhydrat-Anteiles der Zellwand ausgelöst werden kann[31].

RITTER und seine Mitarbeiter[32] haben die Chlor-Alkali-Methode modifiziert und insbesondere durch Verwendung alkoholischer Alkalilösungen, Pyridin-Alkohol-Mischungen und Monoäthanol-Alkohol-Gemischen in der Extraktionsstufe in ihrer Selektivität verfeinert. Den ligninfreien Kohlenhydratkomplex nannten sie *Holocellulose*. Durch die Addition der gesondert bestimmten Lignin-, Extraktivstoff- und Ascheanteile zur Holocellulose konnten VAN BECKUM und RITTER[33] bei sechs amerikanischen Hölzern 99,6 bis 100,0 % der Holzsubstanz analytisch erfassen.

SCHMIDT und GRAUMANN[34] berichteten erstmalig über die Verwendung von Chlordioxyd zur Delignifizierung; durch wechselnde Behandlung von extrahiertem Holz mit Chlordioxydlösung und Natriumsulfit gewannen sie nach ihrer Meinung die ligninfreie Zellwandsubstanz, die sie «*Skelettsubstanz*» nannten. Ihre Methode haben sie

[23] R.C. WILLIAMS und R.W.G. WYCOFF, J. Appl. Physics *17*, 23 (1946); W.G. KINSINGER und C.W. HOCK, Ind. Eng. Chem. *40*, 1711 (1948).

[24] S.H. CLARKE, Tropical Woods *52*, 1 (1937); W.M. HARLOW, Paper Trade J. *112*, No. 23, 31 (1941); J.H. GRAFF, Paper Trade J. *109*, No. 11, 65 (1939).

[25] G. JAYME und M. HARDERS-STEINHÄUSER, Holzforschung *1*, 33 (1947).

[26] A. PAYEN, C.R. Acad. Sci. *7*, 1052, 1125 (1838), *8*, 169 (1839), *9* 149 (1839).

[27] E. SCHULZE, Ber. dtsch. chem. Ges. *24*, 2277 (1891).

[28] E. FREMY und A. TERREIL, C.R. Acad. Sci. *66*, 456 (1868).

[29] M. H. MÜLLER in HOFMANNS, Ber. Entw. chem. Ind. *III*, 27 (1877).

[30] E.J. BEVAN und C.F. CROSS, J. Chem. Soc. *38*, 666 (1880); dieselben, *Cellulose*, London 1895.

[31] C.G. SCHWALBE, *Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe*, Berlin 1920. M. RENKER, *Über Bestimmungsmethoden der Cellulose*, Berlin 1910.

[32] G.J. RITTER und E.F. KURTH, Ind. Eng. Chem. *25*, 1250 (1933); E.F. KURTH und G.J. RITTER, J. Amer. Chem. Soc. *56*, 2720 (1934); W.G. VAN BECKUM und G.J. RITTER, Paper Trade J. *105*, No. 18, 127 (1937).

[33] W.G. VAN BECKUM und G.J. RITTER, Paper Trade J. *104*, No. 19, 49 (1937).

[34] E. SCHMIDT und E. GRAUMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. *54* 1860 (1921).

später durch Verwendung von Pyridin als Extraktionsmittel verkürzt[35] und vereinfacht. Wenn auch die komplizierte und zu jener Zeit nicht gefahrlose Darstellung des Chlordioxyds und die Tatsache, daß nicht unerhebliche Anteile an Kohlenhydraten bei der Ligninextraktion in Verlust geraten, die Methode an Bedeutung einbüßen ließen, bleiben doch die grundlegenden Erkenntnisse über die Verwendung des Chlordioxyds von großer Bedeutung, was durch die inzwischen zunehmende großtechnische Verwendung des Chlordioxyds in den Bleichereien der Zellstoffabriken bewiesen wird.

Gegen Ende der dreißiger Jahre brachte die chemische Industrie die Salze der chlorigen Säure auf den Markt. JAYME[36] hat auf ihrer Verwendung eine neue Methode zur Bestimmung der Holocellulose aufgebaut. WISE und Mitarbeiter[37] haben JAYMES Methode modifiziert und der summativen Analyse zahlreiche Hölzer und pflanzliche Faserrohstoffe unterworfen. Durch Extraktion der Holocellulose mit alkalischen Lösungen verschiedener Konzentration konnte WISE eine Fraktionierung des Hemicelluloseanteils erreichen. Der zurückbleibende Anteil an «*Alphacellulose*» entsprach gewichtsmäßig sehr nahe der Menge «reiner Cellulose», die er erhielt, wenn er die nach dem Chloritverfahren bereitete Holocellulose einer Behandlung mit 17,5prozentiger Natronlauge unterwarf. Es muß hier eingeschaltet werden, daß der Begriff «Alphacellulose» erstmals von JENTGEN[38] für den gegen 17,5prozentige Natronlauge unter bestimmten Reaktionsbedingungen resistenten Celluloseanteil gebraucht wurde, auf die Arbeitsbedingungen der Rayonindustrie zugeschnitten ist und keine wissenschaftlich exakte Begriffsbestimmung darstellt.

BROWNING und BUBLITZ[38a] haben in einer neuesten Studie die Chlorierungsmethode und die Chloritbehandlung einander gegenübergestellt, und sie glauben, daß in einer Kombination beider Methoden die ihnen einzeln anhaftenden Fehlerquellen vermindert werden können, wobei die Chloritbehandlung der Chlor-Monoäthylaminbehandlung vorauszugehen hätte.

In Abb. 2 ist eine Übersicht über die Komponenten der extraktfreien Zellwand nach WISE und RATLIFF gegeben[39]. Außer der Chlor-Monoäthanolamin-, der Chlordioxyd- und der Chlorit-Methode wurden zahlreiche andere Vorschläge zur Ermittlung der einzelnen Holzkomponenten gemacht. KÜRSCHNER und HOFFER[40] schlugen konzentrierte Salpetersäure in äthylalkoholischer Lösung vor. Diese Methode liefert nach Ansicht anderer Autoren[41] zu niedrige Werte und bringt einen Verlust an Hemicellulosen mit sich. JAYME und SCHORNIG[42] empfahlen eine Nitrierung des zu untersuchenden Materiales mit Salpetersäure und Natriumnitrit und Auslösung des Nitrolignins mit einer Mischung von Ätz-

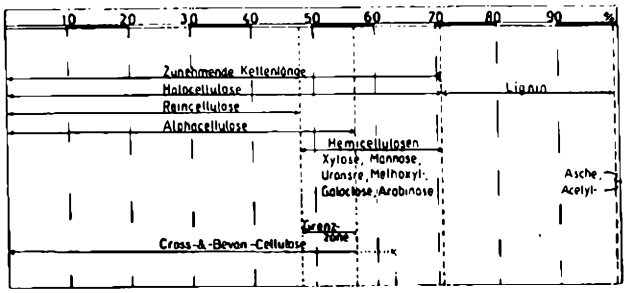


Abb. 2. Übersicht über die Komponenten der extraktfreien Zellwand nach WISE und RATLIFF

natron und Natriumsulfit. WISE und Mitarbeiter[43] verwenden Monoäthanolamin für die Delignifizierung, BLOOM und JAHN[44] lassen auf die Monoäthanolamin-Behandlung zwei Chlorierungen und eine Sulfitextraktion folgen. NORMAN und JENKINS[45] benützen Natriumhypochlorit zur Ligninoxydation, wobei Hypochlorit und Natriumsulfit wechselnd hintereinander zur Anwendung kommen. Es scheint so zu sein, daß die Monoäthanolamin-Methode an und für sich die schonendste Delignifizierung bedeutet und daß oxydative Behandlung allein (Chlordioxyd, Chlorit, Hypochlorit, Salpetersäure) einen stärkeren Angriff auf den Hemicelluloseanteil ausübt, während die chlorierende Behandlung, wegen der beiläufig auftretenden Salzsäurebildung und der Lösungswärme derselben, Verluste durch Hydrolyse mit sich bringt. Es ist daher durchaus denkbar, daß das anoxydierte Lignin sich leichter chlorieren läßt, was mit gewissen Ergebnissen der Zellstoffbleiche in Übereinstimmung steht[46].

Zum Abschluß dieser kurzen Übersicht über die Aufgaben, Methoden und Ergebnisse der summativen Holzanalyse seien noch einige Holzanalysen von WISE und RATLIFF[37,39] mitgeteilt. Die Unterschiedlichkeit in der Zusammensetzung der Nadelhölzer untereinander und zwischen den Nadelhölzern und den Laubhölzern ist offensichtlich. Zu beachten bleibt insbesondere der niedrigere Alphacellulosegehalt und Ligningehalt und der höhere Anteil an Hemicellulosen bei den Laubhölzern. Welche Folgerungen sich hieraus für die technologische Verwendung der Hölzer ergeben, muß einer anderen Darstellung vorbehalten bleiben.

[35] E. SCHMIDT, Y. C. TANG und W. JANDEBEUR, Cellulosechem. *12*, 201 (1931); Y. C. TANG und H. L. WANG, *ibid. 16*, 57 (1935), *17*, 21 (1936).

[36] G. JAYME, Cellulosechem. *20*, 43 (1942).

[37] L. E. WISE, M. MURPHY und A. A. D'ADDIECO, Paper Trade J. *122*, No. 2, 35 (1946); L. E. WISE und E. K. RATTLIF, Anal. Chem. *19*, 459 (1947).

[38] H. JENTGEN, Kunststoffe *1*, 165 (1911).

[38a] B. L. BROWNING und L. O. BUBLITZ, Tappi *36*, 452 (1953).

[39] Vgl. auch Holzforsch. *2*, 83 (1948).

[40] K. KÜRSCHER und H. A. HOFFER, Techn. Chem. Pap. Zellst. Fabr. *26*, 125 (1929).

[41] H. F. LEWIS und E. R. LAUGHLIN, Paper Trade J. *93*, No. 22, 43 (1931).

[42] G. JAYME und P. SCHORNIG, Papierfabr. *36*, 235 (1938).

[43] L. E. WISE, F. C. PETERSON und W. M. HARLOW, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *11*, 18 (1939).

[44] P. BLOOM und E. C. JAHN, Techn. Assoc. Pap. *24*, 127 (1941).

[45] A. G. NORMAN und S. H. JENKINS, Biochem. J. *27*, 818 (1933).

[46] H. WENZL, Holzforsch. *1*, 48 (1947).

Tab. 1

Analyse von extraktfreien und absolut trockenen Holzproben (nach L. E. WISE und E. K. RATLIFF)

	Douglas-Tanne	Hemlock-Tanne	Weihrauchkiefer	Schwarzfichte	Amerikanische Zeder	Roteiche
Asche	0,29	0,49	0,28	0,36	0,27	0,16
Acetyl*	0,61	1,21	1,10	1,12	0,53	3,30
Lignin	28,40	30,40	29,50	28,00	32,50	25,20
Hemicellulose . .	14,10	15,50	15,30	17,40	14,65	23,30
Alphacellulose .	57,20	51,60	55,00	51,50	52,70	45,70
Total	100,60	99,20	101,18	98,38	100,65	97,66

* Acetylgruppen bilden bei der Hydrolyse flüchtige, organische Säuren. Es wurden aus extrahiertem Holz nur Ameisensäure und Essigsäure erhalten. Die Bestimmung der Acetylgruppen erfolgte nach der Methode von FREUDENBERG und Mitarbeitern[47].

Die Cellulose

Als Hauptbestandteil der Zellwand und in ihrer überragenden technologischen Bedeutung verdient die Cellulose unser besonderes Interesse. TOLLENS[48] charakterisiert die Cellulose mit der Summenformel $(C_6H_{10}O_5)_n$ als gegen verdünnte Alkalien und Säuren resistenten Bestandteil der Zellwand, bei welchem eine größere Anzahl von Glucoseeinheiten zu einer Kette zusammengetreten sind, deren Enden sich zu einem Ring schließen. BOESEKEN[49] nimmt im Gegensatz hierzu offene Ketten an. FRANCHIMONT[50] hatte bei der Acetolyse von Cellulose ein Acetylprodukt erhalten, das später als Cellobiose identifiziert werden konnte. Wie FREUDENBERG[51] und KARRER und WIDMER[52] zeigen konnten, gehen bei der Acetolyse erhebliche Anteile verloren. Aber auch theoretisch kann nur eine Ausbeute von 67 % erwartet werden, was nach FREUDENBERG[53] eine kontinuierliche Cellobiosekette zwar nicht beweist, aber ebenso auch nicht ausschließt.

Die Methylierung der Cellulose brachte weitere Anhaltspunkte zur *konstitutionellen Aufklärung*, indem es gelang, gute Ausbeuten an 2,3,6-Trimethylglucose zu erhalten[54]. Die Glucosereste im Cellulosemolekül konnten daher nur in 4- und 5-Stellung als α- oder β-Glucoside verknüpft sein. Von besonderer Bedeutung war HAWORTHS[55] Feststellung, daß die Zucker normalerweise in Form von Pyranoseringen auftreten, wodurch es wahrscheinlich wurde, daß die Glucoseeinheiten in der Cellulose durch 1,4-Brücken verbunden sind. Die Konstitution der Cellobiose wurde durch HAWORTH und Mitarbeiter[56] endgültig durch Hydrolyse des Cellobioseoctacetats zu 2,3,6-Trimethyl- und 2,3,4,6-Tetramethylglucose und durch Oxydation zur Cellobionsäure, deren Methylierung und nachfolgende Hydrolyse zu 2,3,4,6-Tetramethylglucose und dem γ-Lacton der 2,3,5,6-Tetramethylgluconsäure aufgeklärt. Bei der Acetolyse wurden überdies Cellotriose[57] und eine Cellotetraose[58] isoliert. Beim acetolytischen Abbau der Cellulose entstehen also acetylierte Oligosaccharide und DICKEY und WOLFROM[60] konnten durch chromatographische Analyse Cellobiose, -triose, -tetraose, -pentaose und -hexaose in kristallisiertem Zustande nachweisen.

Die Frage nach der Anzahl der Glucose- oder Cellobioseeinheiten innerhalb des Cellulosemoleküls hat umfangreiche Bearbeitung gefunden. Hierher gehören zu-

[47] K. FREUDENBERG und M. HARDER, Liebigs Ann. Chem. *433*, 230 (1923); K. FREUDENBERG und E. WEBER, Z. angew. Chem. *38*, 280 (1925); K. FREUDENBERG und K. SOFF, Liebigs Ann. Chem. *494*, 68 (1932).

[48] B. TOLLENS, *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*, Leipzig 1914.

[49] J. BOESEKEN, J. C. BERG und A. H. KERSTJENS, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas *35*, 320 (1915).

[50] A. P. N. FRANCHIMONT, Ber. dtsch. chem. Ges. *12*, 1941 (1879).

[51] K. FREUDENBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. *54*, 767 (1921).

[52] P. KARRER und F. WIDMER, Helv. Chim. Acta *4*, 174 (1921).

[53] K. FREUDENBERG, *Tannin, Cellulose, Lignin*, Berlin 1933.

[54] W. S. DENHAM und H. WOODHOUSE, J. Chem. Soc. *103*, 1735 (1913), *105*, 2357, (1914), *111*, 244 (1917), *119*, 81 (1921); W. N. HAWORTH und C. G. LEITCH, J. Chem. Soc. *113*, 191 (1918); J. C. IRVINE und E. L. HIRST, J. Chem. Soc. *123*, 529 (1923).

[55] W. N. HAWORTH, Nature *116*, 430 (1925).

[56] W. N. HAWORTH, W. CHARLTON und S. PEAT, J. Chem. Soc. 89 (1926); W. N. HAWORTH und H. MACHEMER, J. Chem. Soc. 2372 (1932).

[57] G. BERTRAND und S. BENOIST, C. R. Acad. Sci. *176*, 1583 (1923).

[58] K. FREUDENBERG, K. FRIEDRICH und J. BAUMANN, Liebigs Ann. Chem. *494*, 41 (1932).

[60] E. E. DICKEY und M. L. WOLFROM, J. Amer. Chem. Soc. *71*, 825 (1949).

nächst die Versuche, welche sich mit der Bestimmung der *Endgruppen* befassen, wobei sowohl Aldehydgruppen[60] als auch Carboxylgruppen[61] angenommen wurden. In diesem Zusammenhang verdient eine neuere Veröffentlichung von VAN DER WYK und STUDER[62] besonderes Interesse. Auf der Theorie der Donnan-Gleichgewichte fußend, weisen diese Autoren nach, daß der saure Charakter der Cellulose nicht auf die Anwesenheit von Karboxylgruppen, sondern auf die Anhäufung von Hydroxylgruppen zurückzuführen sei. Auch die Ergebnisse der totalen Methylierung und der nachfolgenden Hydrolyse nach IRVINE und HIRST[54], welche nur sehr geringe Mengen oder überhaupt keine Tetramethylglucose ergaben, sprechen dafür, daß das Molekulargewicht der Cellulose sehr groß sein muß.

Für den *kettenförmigen Aufbau* des Cellulosemoleküls aus Glucose oder Cellobioseeinheiten sprechen außer der Isolierung und Identifizierung von Oligosacchariden bei der Hydrolyse der Cellulose, die Entwicklung der optischen Drehung von den Biosen bis zur Cellulose, die Untersuchungen von FREUDENBERG und Mitarbeitern[63] und von KUHN[64] über die Kinetik der Cellulosehydrolyse mit Schwefelsäure und die Arbeiten von STAUDINGER und Mitarbeitern[65] über die Darstellung von polymerhomologen Reihen von Celluloseverbindungen. Dabei hat die Frage der seitlichen Verknüpfung der langen, parallelgelagerten Cellulosemakromoleküle[66] und die Möglichkeit von Vernetzungen, wie sie z. B. bei Proteinen von FREY-WYSSLING[67] nachgewiesen worden sind, eine große Bedeutung. Vernetzung würde die Bestimmung der Durchschnittslänge von Celluloseketten durch Endgruppenbestimmung unmöglich machen. Daß Querverbindungen benachbarter Ketten möglich sind, geht schon aus dem Einfluß der Formaldehydbehandlung von Rayonfasern hervor[68]; schon ein Methylengehalt von 1–2 % genügt, um die Eigenschaften der Fasern völlig zu verändern. Eine andere Art der seitlichen Verknüpfung besteht in der Veresterung mit zweibasischen Säuren[69].

C. v. NÄGELI[70] beobachtete unter dem Mikroskop die optische Anisotropie der pflanzlichen Zellwand, und er führte diese auf die Anwesenheit von submikroskopischen, anisotropen Teilchen zurück, die er *Mizellen* nannte. Seine Vorstellungen, die in die Literatur als Mizellartheorie eingegangen sind, wurden von AMBRONN[71] gestützt. SCHERRER[72] und später HERZOG und JANCKE[73] bestätigten den zumindest teilweisen kristallinen Aufbau der Cellulosefasern durch röntgenspektrographische Untersuchungen. Diese Methode des Studiums des submikroskopischen Aufbaues organischer Substanzen durch Röntgendiagramme erfuhr in den folgenden Jahren eine geradezu stürmische Entwicklung[74], und SPONSLER und DORÉ konnten auf Grund solcher Untersuchungen den Durchmesser des Hexosemoleküls von HAWORTH zu 5,13 Å berechnen[75]. Das Interferenzgitter entsprach der von HAWORTH aufgestellten Pyranoseformel. Die Untersuchung von Cellulosefasern ergab eine periodische Struktur mit einem Periodenabstand von 10,25 Å in der Länge der Faserachse; diese Distanz ist aber nichts anderes als die Länge einer Zelleneinheit und entspricht genau der Länge von zwei Glucoseeinheiten. Damit wird die auf rein chemischer Basis gewonnene Erkenntnis, daß die Cellulose aus Cellobioseeinheiten besteht, bestätigt. MEYER und MARK[76] konnten schließlich zeigen, daß die periodische Wiederholung der Cellobioseeinheiten durch Annahme einer schraubenförmigen, diagonalen Verdrehung erklärt werden kann, dergestalt, daß die zwei Glucosegruppen innerhalb einer Cellobioseeinheit um einen Winkel von 180° gedreht sind. Die Anordnung der Ketten in der elementaren Zelle nativer Cellulose ist in Abb. 3 nach MEYER und MISCH[77] dargestellt. Die Dimensionen dieser monoklinen Zelle sind: $a = 8{,}35$ Å, $b = 10{,}3$ Å (Faserperiode), $c = 7{,}9$ Å und $\beta = 84°$. Es gibt aufwärts und abwärts gerichtete Ketten. Nach MARK[78] werden die Ketten in der ab-Ebene nicht nur durch polare Kräfte zwischen den OH-Gruppen, sondern auch durch H-Brücken zusammengehalten. Längs der b-Achse sind die stärksten Kräfte wirksam, längs der a-Achse wirken Wasserstoffbrücken schwächer,

[60] M. BERGMANN und H. MACHEMER, Ber. dtsch. chem. Ges. *63*, 316, 2304 (1930); E. SCHMIDT, K. MEINEL, W. JANDEDEUR und W. SIMSON, Cellulosechem. *13*, 129 (1932); E. SCHMIDT, R. SCHNEGG und M. HEKKER, Naturwiss. *21*, 206 (1932).

[61] E. HUSEMANN und O. H. WEBER, J. prakt. Chem. *159*, 334 (1941); O. H. WEBER, J. prakt. Chem. *158*, 33 (1941); E. HEYMANN und G. RABINOV, J. phys. Chem. *45*, 1152, 1167 (1941).

[62] A. J. A. VAN DER WYCK und M. STUDER, Helv. Chim. Acta *32*, 1698 (1949).

[63] K. FREUDENBERG, Papierfabr. *35*, 247 (1937); derselbe und G. BLOMQVIST, Ber. dtsch. chem. Ges. *68*, 2070 (1935); derselbe und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. *63*, 1510 (1930); derselbe, Trans. Faraday Soc. *32*, 74 (1936).

[64] W. KUHN, Ber. dtsch. chem. Ges. *63*, 1503 (1930); derselbe, Z. phys. Chem. *A 159*, 368 (1932).

[65] H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. *59*, 3019 (1928); H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. dtsch. chem. Ges. *63*, 3132 (1930); derselbe und H. EILERS, Ber. dtsch. chem. Ges. *68*, 164 (1935); derselbe und G. DAUMILLER, Liebigs Ann. Chem. *529*, 219 (1937); derselbe und E. HUSEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. *70*, 1451 (1937); H. STAUDINGER, *Organische Kolloidchemie*, Braunschweig 1940.

[66] K. H. MEYER und H. MARK, *Der Aufbau der hochpolymeren* Naturstoffe, Leipzig 1930.

[67] A. FREY-WYSSLING, *Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate*, Berlin 1938.

[68] E. HEUSER, Paper Trade J. *122*, No. 3, 43 (1946); Tappi 35, 481 (1952).

[69] C. J. MAHN und C. R. FORDYCE, Ind. Eng. Chem. *32*, 407 (1940).

[70] C. v. NÄGELI und S. SCHWENDENER, *Das Mikroskop*, 2. Auflage, Leipzig 1877.

[71] H. AMBRONN, Ber. Verh. K. Sächs. Ges. Wiss. *63*, 249 (1911); derselbe, Koll.-Z. *21*, 185 (1917).

[72] In R. ZSIGMONDI, *Kolloidchemie*, I, S. 78 ff., Leipzig 1920.

[73] R. O. HERZOG und W. JANCKE, Ber. dtsch. chem. Ges. *43*, 2162 (1920); Z. Physik *3*, 196 (1920).

[74] W. H. BRAGG, Proc. Physic. Soc. *35*, 167 (1923).

[75] O. L. SPONSLER und W. H. DORÉ, Colloid Sympos. Monogr. *4*, 174 (1926); dieselben, J. Amer. Chem. Soc. *50*, 1950 (1928); O. L. SPONSLER, J. Gen. Physiol. *9*, 221 (1925); derselbe, Ind. Eng. Chem. *20*, 1060 (1928); derselbe, Plant Physiol. 4, 329 (1930); derselbe, Techn. Chem. Pap. Zellst. Fabr. *28*, 20 (1931); derselbe, Cellulosechem. *11*, 185 (1930).

[76] K. H. MEYER und H. MARK, Ber. dtsch. chem. Ges. *61*, 593 (1928).

[77] K. H. MEYER und L. MISCH, Helv. Chim. Acta *20*, 232 (1937).

[78] H. MARK, Chem. Rev. *26*, 169 (1940).

aber immerhin den intermolekularen Zusammenhang stark festigend, längs der *c*-Achse sind nur die Anziehungskräfte der OH-Dipole und das ständige elektrische Moment der C–O–C-Gruppen wirksam.

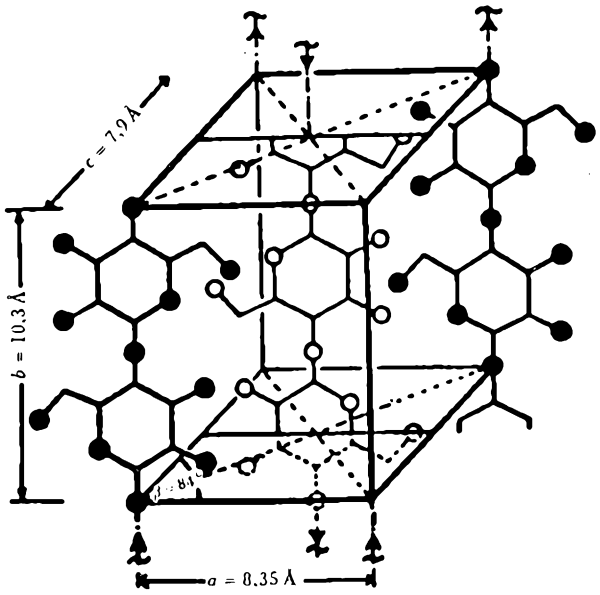


Abb. 3. Anordnung der Ketten in der elementaren Zelle nativer Cellulose nach MEYER und MISCH

Cellulose kommt in mehr als einer kristallinen Modifikation vor. Wird native Cellulose in ein Derivat und dieses in Cellulose zurückverwandelt, so erhält man das Diagramm der «regenerierten» Cellulose, nicht ganz zutreffend auch als «*Hydratcellulose*» bezeichnet[79,69].

Die außerordentlich hohe Viskosität der Celluloselösungen hat die Frage aufgeworfen, in welchem Zustand die Cellulose und ihre Derivate in Lösungen bzw. in fester Form vorliegen. R.O. HERZOG und später MEYER und MARK haben angenommen, daß die Hauptvalenzketten aus 30–50 Glucoseeinheiten bestehen und daß zumeist vierzig bis sechzig solcher Ketten ein Mizell bilden. STAUDINGER[80] vertritt die Ansicht, daß die hohe Viskosität der Celluloselösungen nur durch eine außerordentliche Größe des Moleküls zu erklären sei, indem sich in Lösung Fadenmoleküle voneinander trennen, die Mizellen sich also in *Makromoleküle* auflösen, wobei diese leicht abgebaut werden und Cellulosen von verschiedenstem Molekulargewicht gebildet werden können. Auf die theoretische und physikalische Beweisführung des Verhaltens von Makromolekülen in Lösung, die viskometrischen Gesetzmäßigkeiten solcher Lösungen und die Zusammenhänge zwischen Viskosität, Molekülgröße und Polymerisationsgrad kann hier nicht eingegangen werden. Es sei jedoch hervorgehoben, daß STAUDINGER auf den Ergebnissen seiner umfangreichen Studien über den Aufbau von polymer-einheitlichen Polyoxymethylenen seine *makromolekulare Chemie* aufgebaut hat, welche für die gesamte Kunstfaser- und Kunststoffindustrie ungemein befruchtend gewesen ist[81].

Werden aus einer Lösung die Fadenmoleküle ausgeschieden, so lagern sie sich wieder zu Bündeln zusammen. Dabei können amorphe oder kristalline Stoffe entstehen. Während im ersten Falle die Moleküle unregelmäßig gelagert sind, sind sie im zweiten Falle gittermäßig geordnet. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß ein Makromolekülgitter entsteht, das im Gegensatz zu einem normalen Molekülgitter keine Basisflächen besitzt[82]. Es ist nun vor allem das Verdienst von A. FREY-WYSSLING[83], unsere Kenntnis über den Bau der festen Cellulose gefördert zu haben. Darnach durchziehen die Fadenmoleküle die Faser parallel zur optischen Achse des Stäbchenmischkörpers, der von der Cellulosesubstanz und dem *Intermizellarsystem* gebildet wird.

Abb. 4 gibt eine bildliche Darstellung der Auffassungen von FREY-WYSSLING. Die Mischkörperachse verläuft im allgemeinen schraubenförmig und die Kettenmoleküle treten in gewissen Abständen zu geordneten Kristallbereichen zusammen, die in der Abbildung durch punktierte Umrandungen gekennzeichnet sind; sie entsprechen den Mizellen von v. NÄGELI, sind jedoch mit Fadenmolekülen verwachsen und besitzen somit keine Individualität. Die Gebiete des Kristallgitters, die Molekülenden aufweisen, enthalten Inhomogenitäten. Durch Verschiebung der Längsperioden der Fadenmoleküle treten Gitterfehler auf, längs verlaufende Fehlstellen, die im biologischen Sprachgebrauch als Intermizellar-

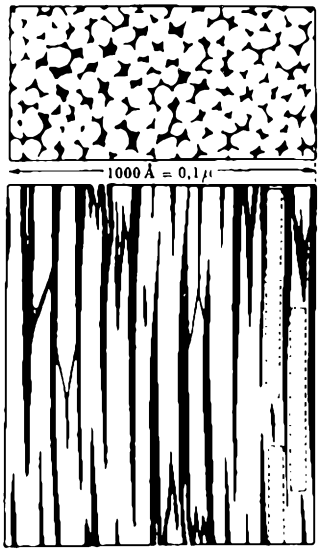


Abb. 4. Submikroskopischer Bau von Bastfasern nach FREY-WYSSLING. Oben: Querschnitt; unten: Längsschnitt; schwarz: Intermizellarräume

[79] R.K. ANDRESS, Z. physik. Chem. *B 2*, 380 (1929), ferner[69].

[80] H. STAUDINGER, Zellstoff-Faser *33*, 153 (1936); derselbe und K. FEUERSTEIN, Liebigs Ann. Chem. *526*, 72 (1936).

[81] H. STAUDINGER, *Die hochmolekularen Verbindungen*, *Kautschuk und Cellulose*, Berlin 1932; derselbe, *Organische Kolloidchemie*, Berlin 1940.

[82] H. STAUDINGER und R. SIGNER, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. Abt. A *70*, 193 (1929).

[83] A. FREY-WYSSLING, Protoplasma *25*, 261 (1936); ebenda *27*, 372 (1937); ebenda *27*, 533 (1937); derselbe, Papierfabr. *36*, 212 (1938).

räume bezeichnet werden. Man kommt auf diese Weise, ausgehend vom STAUDINGERschen Makromolekülgitter, zu dem in der Abbildung dargestellten Schema, das in gleicher Weise den Erscheinungen der Stäbchendoppelbrechung, dem Stäbchendichroismus und der Quellungsanisotropie gerecht wird[84].

FREY-WYSSLING[85] postuliert, daß im Hinblick auf die Struktur von Gelen, Fasern und ähnlichen Objekten nur von einem *mizellaren System* gesprochen werden kann und nicht von individuellen Mizellen. Dieses mizellare System stellt ein disperses System dar, das aus zwei Komponenten besteht, der Netzstruktur und dem Hohlraumsystem, welche sich gegenseitig durchdringen. Eine Phase wird durch die Cellulosesubstanz dargestellt, die andere durch Gas oder Flüssigkeit im Hohlraumsystem; das letztere kann auch mit einer festen Substanz angefüllt sein. Bei der Struktur von Gelen müsse bedacht werden, daß eine Komponente aus einem Netzwerk von einzelnen Kettenmolekülen besteht, die sich an gewissen Stellen berühren. Je mehr sich die Ketten innerhalb des Zellrahmens parallel lagern können, um so leichter bilden sich kristalline Bereiche. Es gibt somit einphasige und zweiphasige mizellare Systeme, deren physikalische Eigenschaften von Fall zu Fall verschieden sind. Die Bezeichnung «die Mizelle» ist von der Kolloidchemie für kinetisch unabhängige Teilchen in kolloiden Lösungen übernommen worden. Sie umfaßt alle Arten von kolloiden Partikeln, ob sie nun kristalliner Natur sind oder nicht. Nach STAUDINGER[81] sind in stark verdünnten Lösungen freie Kettenmoleküle vorhanden, von ihm als Sol-Lösungen bezeichnet, die aber in konzentrierteren Lösungen zu Assoziationen neigen können (Gel-Lösungen), welche wiederum den Mizellen der Kolloidchemie entsprechen würden.

Die Frage nach der Größenordnung der Intermizellarräume in der Faser ist von FREY-WYSSLING[85] durch Einlagerung von Edelmetallkristallen beantwortet worden, welche einen Durchmesser von über 100 Å ergaben. Im übrigen ist FREY-WYSSLING der Ansicht, daß die native Faser heterokapillar gebaut sein müsse. Die Größe der Kristallite wurde von HENGSTENBERG und MARK[86] mit 600 Å Länge und 50–60 Å Breite angegeben; spätere Untersuchungen ergaben Längen von 1500 Å[87]. SVEDBERG und Mitarbeiter[88] konnten das Mizell selbst erfassen. Durch partielle Hydrolyse und Dispergierung mit Ultraschall konnten elektronenoptische und röntgenographische Untersuchungen den fibrillären und teilweise kristallinen Aufbau der Cellulose bestätigen. Wäßrige, kolloidale Lösungen von Cellulose enthielten stäbchenförmige Teilchen von 500 Å Länge und 50–100 Å Breite und lieferten scharfe Elektroneninterferenzen, und es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um den kristallinen Anteil der Cellulosefibrillen handelt, der auf Grund röntgenographischer Untersuchungen als Mizell in der Faser bezeichnet worden ist. In regenerierten Fasern sind die Kristallite kleiner und weniger geordnet als in natürlichen Fasern.

Anfang der vierziger Jahre wurde die *Elektronenmikroskopie* mehr und mehr zur Aufklärung des fibrillären Aufbaues der natürlichen Fasern herangezogen[89]. MÜHLETHALER und Mitarbeiter[90] behandelten Ramie-, Hanf- und Baumwollfasern mit Ultraschallwellen und erhielten feine, fadenförmige Fibrillen, mutmaßlich Bündel von wenigen Mizellen. RÅNBY und RIBI[91] konnten Reihen von Mizellen feststellen. HOCK[92] erhielt aus naßvermahlenen Fasern Bruchstücke mit einer mittleren Breite von einigen hundert Ångström. Auch durch bakteriellen Abbau erhaltene Cellulosefilme sind elektronenoptisch untersucht worden und bestätigten den fibrillären Aufbau der Cellulose[93,22,23].

Reaktionsfähigkeit und Reaktionsmechanismus der Cellulose

Die Frage nach der Reaktionsfähigkeit der Cellulose[94] ist mit der Frage nach dem Verteilungsverhältnis zwischen kristallinem und amorphem Material eng verbunden. Hierfür stehen zwei verschiedene Gruppen von Methoden zur Aufklärung zur Verfügung. Die *chemischen* Methoden bestehen z. B. aus Reaktionen, welche die Umsetzungen der Hydroxylgruppen der Cellulose zum Gegenstand haben. So kann das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppen der Cellulose durch ein Reagens, welches nicht in die geordneten Bereiche der Faser einzudringen vermag, ausgetauscht werden. Das Verhältnis zwischen den umgewandelten und den intakt gebliebenen Hydroxylgruppen ist dann ein Maßstab für den Anteil an reaktionsfähigem Material. Eine andere Methode besteht darin, daß man eine hydrolytische oder oxydative Reaktion in ihrem zeitlichen Ablauf genau verfolgt; zumeist ergibt sich ein anfänglich rascher Reaktionsablauf, der sich dann später verlangsamt und konstant wird. Nimmt man an, daß von der Reaktion zunächst die außerhalb der Kristallite gelagerten Ketten erfaßt werden, weil diese der Reaktion leichter «zugänglich» sind, so kann man aus dem Verlauf der Umsetzungszeitkurve im zweiten Teil der Reaktion durch Extrapolieren den Anteil an intramizellarem Material ermitteln.

Die Umwandlung der zugänglichen Hydroxylgruppen wurde von REEVES und THOMPSON[95] mit Diazomethan an feuchter Baumwollfaser studiert. Sie fanden am trockenen Material nur 0,4 %, am feuchten Material bis zu 9,5 % und am feuchten und merzerisierten Material bis zu 23,3 % «zugängliches» Material. Die Reaktion schreitet also offensichtlich nur in dem Maße

[84] Vgl. hierzu auch H. MARK, J. Physic. Chem. *44*, 764 (1940); O. KRATKY, Naturwiss. *26*, 94 (1938); derselbe, Silk & Rayon *13*, 571 (1939); O. KRATKY und H. MARK, Z. Physik. Chem. *B 36*, 129 (1937).

[85] A. FREY-WYSSLING, *Submikroskopische Morphologie*, Berlin 1938.

[86] J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. allogr. *69*, 271 (1928).

[87] K. H. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. *70*, 266 (1937).

[88] T. SVEDBERG, Svensk Papperstidn. *52*, 157 (1949).

[89] Vgl. R. SEARS in OTTS *Cellulose*, S. 316–20 (1943).

[90] K. WUHRMANN, A. HEUBERGER und K. MÜHLETHALER, Experientia *2*, 105 (1946).

[91] B. G. RÅNBY und E. RIBI, Experientia *6*, 12 (1950); Tappi *35*, 53 (1952).

[92] C. W. HOCK, Textile Res. J. *20*, 141 (1950).

[93] E. FRANZ und E. SCHIEBOLD, J. makromol. Chem. *1*, 3, (1943); A. FREY-WYSSLING und K. MÜHLETHALER, J. Polymer Sci. 1, 172 (1946); A. FREY-WYSSLING, K. MÜHLETHALER und R. W. WYCKHOFF, Experientia *4*, 475 (1948).

[94] T. TIMELL, *Studies on Cellulose Reactions*, Stockholm 1950.

[95] R. E. REEVES und H. J. THOMPSON, Contr. Boyce Thompson Inst. *11*, 55 (1939).

fort, als durch Quellung die Kapillaren und Poren des amorphen Bereiches geöffnet werden[96].

PURVES und Mitarbeiter[97] behandelten Cellulose mit Thalliumäthylat in ätherischer Lösung, wobei Äther mit verschiedenem Molekulargewicht verschiedene Zugänglichkeitswerte ergaben. Diese Werte gegen das Molarvolumen des Äthers aufgetragen, ergaben eine lineare Funktion, aus welcher das Nullmolarvolumen extrapoliert werden konnte. Diese Zahl wurde als derjenige Anteil der Cellulosefaser definiert, welcher für eine Flüssigkeit vom Molarvolumen Null ohne Quellungseigenschaften gegenüber Cellulose und ohne Eindringungsvermögen in die kristallinen Bereiche zugänglich ist. Merzerisierte Baumwoll-Linters enthielten 27 % zugängliches Material.

NICKERSON[98] verwendete eine Hydrolyse-Oxydationsmethode durch Kochen von Cellulosematerial mit 2,4-n Salzsäure in Gegenwart von 0,6-m Ferrichlorid. Der hydrolysierte Celluloseanteil wurde aus der gebildeten Menge Glucose und dieser aus der durch Oxydation gebildeten CO_2-Menge berechnet. Aus der Hydrolyse-Zeit-Kurve wurde unter Verwendung einiger Korrektionsfaktoren der Hydrolysegrad zum Zeitpunkt Null extrapoliert und dieser als Maß für den anwesenden Anteil an amorphem Material verwendet. Die Methode geht offensichtlich von einer Reihe von Voraussetzungen und Annahmen aus, die reaktionskinetisch nicht einwandfrei belegt werden können. Die stärksten Bedenken gegen diese hydrolytischen und oxydativen Methoden resultieren aber aus der zuerst von MARK und Mitarbeitern[99] gemachten Feststellung, daß während der Hydrolyse Rekristallisation stattfinden kann.

Aufbauend auf einer Beobachtung von MALAPRADE[100] über die Umsetzung von Perjodsäure mit Glykolgruppen und auf den Erfahrungen mit dieser Methode in der Kohlenhydratchemie, studierten HUDSON und JACKSON[101] diese Methode an der Cellulose[102]. Nach TIMELL[91] besteht jedoch kein Zweifel, daß auch diese Methode zu Rekristallisationen führt und daher keine absoluten Werte für die Reaktionsfähigkeit von Cellulosematerial liefert, ohne daß hierdurch ihr Wert für orientierende Untersuchungen vermindert wird.

Die Umsetzung von Cellulose mit flüssigem Ammoniak wurde von BERNARDY[103] entdeckt. Es bildet sich eine Ammoniak-Cellulose, die, wie SCHERER und HUSSEY[104] zeigen konnten, ihre Hydroxylwasserstoffe gegen Natrium auszutauschen vermag. TIMELL[94] hat diese Methode studiert und fand eine sehr gute Übereinstimmung mit der Sorptionsmethode für schweres Wasser, die später erwähnt werden wird.

Die *physikalischen* Methoden basieren entweder auf der Auswertung der diffusen Zone von Röntgendiagrammen auf photometrischem Wege[105], oder auf kalorimetrischen Messungen über die Sorption von Wasser durch Cellulose[106]. Darnach erfolgt die Feuchtigkeitssorption der Cellulose in drei Stufen: selektive Sorption von Wassermolekülen in den amorphen Bereichen unter Bildung von Celluloschydrat I ($C_6H_{10}O_5$–⅓ oder ½–H_2O), hierauf Bildung von Celluloschydrat II ($C_6H_{10}O_5$–1⅓ oder 1½–H_2O). Bei Cellulose II kann im Gegensatz zu Cellulose I auch Sorption in das Kristallgitter stattfinden, wobei Celluloschydrat I entsteht[79,60].

Eine elegante Methode verwendet schweres Wasser (Deuteriumoxyd) zur Ermittlung des Sorptionsverlaufes[107].

Generell ist zu sagen, daß die Cellulose als dreiwertiger Alkohol mit einer primären und zwei sekundären Hydroxylgruppe je Glucoseeinheit reagiert. Läßt man Reaktionen, welche eine Zerstörung der Kettenstruktur des Moleküls bewirken, außer Betracht, so können die Hydroxylgruppen verestert und veräthert werden (Nitrierung, Acetylierung, Xanthierung; Alkylierung, Benzylierung), sie können durch andere Gruppen ersetzt werden (NO_2, NH_2, Halogen), der Hydroxylwasserstoff kann gegen Natrium ausgetauscht werden, durch Oxydation können Aldehyd- und Carboxylgruppen gebildet werden. Endlich können Additionsverbindungen mit Säuren, Basen und Salzen entstehen. Einige dieser Reaktionen sind bereits erwähnt und anhand von Beispielen besprochen worden.

Die Zurückführung des Reaktionsmechanismus auf die einfache Formel eines dreiwertigen Alkohols wird nun freilich nur den Anschauungen über die Gattung der Reaktionen gerecht, und sie sagt nichts aus über die Art und Weise, in welcher diese Reaktionen an einer hochpolymeren, faserbildenden Substanz, wie Cellulose, verlaufen. Hier wäre zu unterscheiden zwischen reinen Oberflächenreaktionen, wobei infolge des Nichtauftretens jeglicher Art von Quellung die Kapillaren, Poren und Gefügebruchstellen dem Reaktionsmittel unzugänglich bleiben (vgl. z. B.[95,97]), und den mit Quellungsvorgängen verbundenen, makro- bzw. mikroheterogenen Reaktionen. Zeigen primäre und sekundäre Zellwand verschiedene Permeabilität für das Reaktionsmittel und verschiedene Quellung, so kommt es vornehmlich zu makroheterogenen Reaktionen; gleichmäßige Quellung der primären und der sekundären Zellwand führen zu mikroheterogenen Reaktionen. Hierbei wird je nach der Art der Quellung von verschiedenen Autoren zwischen mizellar-heterogenen und permutoiden Reaktionen unterschieden. Wo. OSTWALD schlug demgegenüber vor, anstelle von permutoider Quellung von gitterändernder und anstelle von intermizellarer Quellung von gitterindifferenter Quellung zu sprechen. Intramizellare Quellung würde dann eine gittererweiternde Quellung darstellen.

Die intermizellare Reaktion erstreckt sich auf die amorphen Bereiche und die Oberflächen der Kristallite, die intramizellare Reaktion ergreift die Kristallite selbst.

[96] Vgl. hierzu: P. H. HERMANS, *Physics and Chemistry of Cellulose-fibers* Amsterdam 1949.

[97] A. G. ASSOF, R. H. HAAS und C. B. PURVES, J. Amer. Chem. Soc. *66*, 59 (1944); C. A. HARRIS und C. B. PURVES, Paper Trade J. *110*, No. 6, 29 (1940).

[98] R. F. NICKERSON, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *15*, 423 (1941).

[99] V. J. BRENNER, J. FRILETTE und H. MARK, J. Amer. Chem. Soc. *70*, 877 (1948).

[100] L. MALAPRADE, Bull. Soc. Chim. France [4] *43*, 683 (1928).

[101] C. S. HUDSON und E. L. JACKSON, J. Amer. Chem. Soc. *58*, 378 (1936), *59*, 944, 2049 (1937), *60*, 989 (1938).

[102] G. JAYME, M. SÄTRE und S. MARIS, Naturwiss. *29*, 768 (1941); G. GOLDFINGER, H. MARK und S. SIGGIA, Ind. Eng. Chem. *35*, 1083 (1943).

[103] G. BERNARDY, Angew. Chem. *38*, 838, 1195 (1925).

[104] P. C. SCHERER und R. E. HUSSEY, J. Amer. Chem. Soc. *53*, 2344 (1931).

[105] H. MARK, J. Physic. Chem. *44*, 764 (1940); P. H. HERMANS[96], a. a. O., S. 262.

[106] P. H. HERMANS[96], a. a. O., S. 187; J. A. HOWSMON, Text. Res. J. *19*, 152 (1949).

[107] C. CHAMPETIER und R. VIALLARD, Bull. Soc. Chim. France [5], *5*, 1042 (1938).

Die Hypothese von der mizellar-heterogenen Reaktionsweise ist in erster Linie von K. HESS und seiner Schule[108] vertreten worden. Er schließt die permutoide Reaktionsweise absolut aus. Seine Annahme, daß der erste Teil der Reaktion an der Mizelloberfläche abläuft, setzt die Nichtanwesenheit von amorphem Material voraus, was für 40–50 % der Hydroxylgruppen nativer, gequollener Cellulose nicht zutrifft; diese befinden sich in den amorphen Bezirken[107,106]. Sicherlich wird das amorphe Material schneller reagieren als die kristallinen Bereiche, ohne daß deshalb von einer mizellar-heterogenen Reaktionsweise z. B. bei der Veresterung und Verätherung der Cellulose gesprochen werden könnte.

LIESER[109] verficht ebenfalls die Hypothese von der mizellarheterogenen Reaktionsweise der Cellulose. Die Bildung von Additionsverbindungen führt nach seiner Ansicht nur zur Umwandlung der Mizelloberfläche, während das Innere der Kristallite unverändert bleibe. Bei der Umsetzung der Cellulose mit Kupferoxydammoniak blieben die Mizellen in der Lösung unverändert. Die Tatsache, daß alle diese Additionsverbindungen mit Basen und Säuren charakteristische Röntgendiagramme ergeben[94], ist mit dieser Hypothese schwer in Einklang zu bringen; die Anwesenheit von Makromolekülen und nicht von Mizellen in Lösungen der Cellulose kann heute als sicher gelten[80].

TIMELL[94], dessen aufschlußreiche Arbeit wiederholt zitiert wurde und woselbst sich auch die gesamte Literatur zur Frage der Reaktionsfähigkeit und des Reaktionsmechanismus der Cellulose zusammengetragen findet, faßt seine Studien wie folgt zusammen:

Reine Oberflächenreaktionen sind sehr selten, und sie können nur stattfinden, wenn quellende Reaktionsmittel abwesend sind. Makroheterogene Reaktionen sind die Acetylierung in Gegenwart hydrophober Lösungsmittel und die ersten Stufen der normalen Acetylierung mit Essigsäure. Möglicherweise verlaufen auch Methylierung und Xanthogenierung im Anfangsstadium makroheterogen.

Mizellar-heterogene Reaktionen sind die Hydrolyse der Cellulose mit Salzsäure oder Schwefelsäure, die Oxydation mit Chromsäure und in beschränktem Umfange auch mit Perjodsäure. Die Mehrzahl aller Cellulosereaktionen verläuft im Anfangsstadium mizellar-heterogen. Permutoide oder quasihomogene Reaktionen sind zumeist das fortgeschrittene Stadium der vorbeschriebenen makro-heterogenen und mizellar-heterogenen Reaktionen.

Homogene Reaktionen spielen eine untergeordnete Rolle. Die Hydrolyse des primären zum sekundären Celluloseacetat gehört hierher. Da durch STAUDINGERS[80] Arbeiten als gesichert gelten kann, daß die Cellulose in ihren Lösungen in Form von Makromolekülen vorliegt, verlaufen die Reaktionen der gelösten Cellulose homogen. Die Kettenmoleküle sind aber nicht ganz voneinander unabhängig, außer in sehr verdünnten Lösungen.

Hemicellulosen

E. SCHULZE[110] bezeichnete den im Vergleich zur Cellulose leicht hydrolysierbaren Anteil der Zellwand als «Hemicellulosen». Es hat nicht an berechtigten und unberechtigten Kritiken gefehlt, und es bestehen zahllose Vorschläge, anstelle von Hemicellulosen von Pentosanen und Hexosanen oder von Holzpolyosen[111] zu sprechen. KARRER[112] empfahl, die Polysaccharide der Zellwand gemäß ihren Zuckerkomponenten zu bezeichnen, HESS[113] gebrauchte den Ausdruck «begleitende Kohlenhydrate», und NORMAN[114] unterschied zwischen Cellulosanen und Polyuroniden, wobei Cellulosane mit der Cellulose vergesellschaftete Kohlenhydrate sind, während die Polyuronide Uronsäuregruppen tragen und mit dem Lignin in Verbindung stehen. Für alle vorgenannten Nomenklaturen ergibt sich ein Für und ein Wider, und wenn man den Ausdruck «Hemicellulosen» mit der notwendigen Begriffseinschränkung gebraucht, die ihm eigentlich schon SCHULZE gegeben hat, so scheint er immer noch zweckmäßig zu sein.

Der Gesamtanteil an Hemicellulosen im pflanzlichen Material schwankt zwischen 15 und 30 %. Eine Übersicht über die Verteilung der Komponenten in der extraktfreien Zellwand ist bereits in einem vorangehenden Abschnitt gegeben worden[39]. Es ist interessant, daß bei den Hemicellulosen des Holzes nur eine beschränkte Zahl von Zuckern als Bausteine beteiligt sind, nämlich d-Glucose, d-Mannose und d-Xylose und in geringerem Umfange auch l-Arabinose, d-Galaktose und l-Rhamnose. Außer diesen Zuckerrückständen wird bei der Hydrolyse der Hemicellulosen Essigsäure frei, die ursprünglich in Form von Acetylgruppen vorgelegen hat. Hexuronsäurerückstände in Kohlenhydratfragmenten enthalten zuweilen Methoxylgruppen.

O'DWYER[115] analysierte Eichenholz, das zunächst mit Wasser und anschließend mit 4prozentiger NaOH extrahiert worden war. Der alkalische Extrakt ergab mit Essigsäure gefällt den Hemicelluloseanteil A; die filtrierte Lösung wurde mit Alkohol gefällt und gab den Hemicelluloseanteil B. Anteil A enthielt etwa 83 % Xylan, 10 % Methyluronsäureanhydrid und ungefähr 7 % eines Glucans; Anteil B enthielt 60 % Xylan, 17 % Methyluronsäure und 23 % Glucan. Zweifellos enthielt der alkalische Extrakt Alkalilignin, und die Hemicellu-

[108] K. HESS und C. TROGUS, Z. physik. Chem. *B 15* 157 (1931); K. HESS, Angew. Chem. *47*, 485 (1934); derselbe, Liebigs Ann. Chem. *506*, 295 (1933); derselbe, Melliand Textilber. *15*, 29 (1934).

[109] TH. LIESER, Liebigs Ann. Chem. *464*, 43 (1928), *470*, 104 (1929); vgl. hierzu auch TH. LIESER, Holzforsch., *6*, 97 (1953).

[110] E. SCHULZE, Ber. dtsch. chem. Ges. *24*, 2277 (1891).

[111] H. STAUDINGER und F. REINECKE, Holz, Roh- & Werkstoff *2*, 321 (1939).

[112] P. Karrer *Die polymeren Kohlenhydrate*, Leipzig 1925.

[113] K. HESS, *Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter*, Leipzig (1928).

[114] A. G. NORMAN, *Biochemistry of Cellulose, the Polyuronides Lignin ...*, Oxford 1937.

[115] H. A. O'DWYER, Biochem. J. *17*, 501 (1923), *28*, 2116 (1934), *34*, 149 (1940).

loseanteile, die sie nach ihrer Methode erhalten hatte, waren nicht rein.

ANDERSON und Mitarbeiter[116] setzten die Untersuchungen O'DWYERS fort; sie schalteten nach der anfänglichen, alkalischen Extraktion eine Chlorierung ein, um das Lignin in Chlorlignin überzuführen und dieses durch Alkohol zu extrahieren. Den ligninfreien Rückstand extrahierten sie neuerdings mit Alkali und fanden den Xylananteil in verschiedenen Laubholz-Hemicellulosefraktionen zwischen 78 und 93 % schwankend, den Methylhexuronsäureanhydridanteil zu 7,8 bis 19,5 %. Bei Nadelhölzern ergab Kiefernsplintholz Hemicellulosefraktionen, die 36–46 % Mannane, 44–50 % Xylane und etwa 10–15 % Methyluronsäureeinheiten enthielten. Die Hydrolyse der Hemicellulosen lieferte u. a. Aldotriuronsäure, worin zwei Moleküle Xylose an die Uronsäurereste geknüpft waren.

WISE und Mitarbeiter[37] haben Holzmuster in Holocellulosen übergeführt und diese unter Stickstoffatmosphäre mit KOH-Lösungen fraktioniert extrahiert. Sie erhielten drei Hemicellulosefraktionen und den Rückstand aus der Behandlung mit 24prozentiger KOH, den sie als Alphacellulose bezeichneten. In jeder Fraktion wurde der Mannangehalt bestimmt.

Tab. 2. Mannangehalt verschiedener Komponenten von Kiefer und Fichte nach WISE und Mitarbeitern[37]

	Mannan	
	Kiefer	Fichte
Hemicellulose «A»	11,5	9,3
Hemicellulose «B»	27,2	26,4
Hemicellulose «C»	45,2	44,9
Alphacellulose	12,2	11,9

Die heterogene Verteilung der einzelnen Komponenten ist offensichtlich. Eine Zusammenstellung über die auf Grund summativer Holzanalyse gefundene Zusammensetzung verschiedener Hölzer ist bereits früher in Tab. 1 gegeben worden.

Die Frage nach der molekularen Größenordnung dieser Hemicellulosefraktionen wurde von HUSEMANN[117] an vorsichtig gewonnenen Buchenholzxylanen durch Messungen der spezifischen Viskosität und des spezifischen Drehvermögens jeder Fraktion zu beantworten versucht. Der Polymerisationsgrad (DP) wurde zu 150–160 bestimmt; das Molekulargewicht fand sie für Buchenholzxylan zu etwa 20000. WETHERN[118] stellte fest, daß die, aus nach dem Chloräthanolaminverfahren erhaltener Holocellulose gewonnenen Hemicellulosefraktionen weniger stark abgebaut waren als diejenigen, welche nach dem Chlorit- bzw. Chlordioxyd-Pyridin-Verfahren erhalten worden waren. Benzoyl-, Benzoylacetyl- und Butylester solcher Hemicellulosen zeigten gute Löslichkeiten in gewissen organischen Lösungsmitteln, und osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen ermittelten einen DP von 120 als Pentosan und von 150 als Hexosan berechnet, was einem Molekulargewicht von etwa 20000 entspricht. Durch fraktionierte Fällung aus Formamidlösung konnte die chemische Heterogenität bestätigt werden; etwa 30–57 % der Fraktionen bestanden aus Pentosanen.

TIMELL und JAHN[119] bestimmten den DP von 220 an einer Hemicellulosenfraktion aus Birkenholocellulose viskosimetrisch. THOMPSON und WISE[120] untersuchten Hemicellulosefraktionen aus Aspenholz viskosimetrisch in wäßriger Kaliumhydroxydlösung und osmometrisch in Chloroform als Butylester. Sie erhielten einen DP von 155. Die wäßrigen Lösungen zeigten das für Polyelektrolyte typische Verhalten. YUNDT[121] gelang die Gewinnung von Mikrokristallen aus gereinigten Xylanfraktionen aus Stroh und Birke.

Über die Frage einer möglichen Bindung zwischen Hemicellulosen und Lignin wird im folgenden Abschnitt zu sprechen sein. Für den speziellen Nachweis einzelner Hemicellulosen stehen chemische Nachweismethoden zur Verfügung, welche sich zum großen Teil in der Kohlenhydratchemie bereits bewährt haben. In gleicher Weise dienen unterscheidende Fermentationsmethoden und die Papierchromatographie zur Identifizierung. Auf diese Methoden kann hier nur verwiesen werden. Ebenso kann die große Bedeutung des Hemicelluloseanteils im aus Holz hergestellten Zellstoff für die Papier- und Kunstfaserindustrien im Rahmen dieser Übersicht nur erwähnt werden.

Lignin

Über die Verteilung des Lignins in der Zellwand ist im Abschnitt «Zellwandforschung» bereits kurz berichtet worden. PAYEN[26] hat als erster die Inhomogenität des Holzes festgestellt und für das Lignin den Ausdruck «la matière ligneuse véritable» geprägt. Lange Zeit war die Vorstellung vorherrschend, daß die Cellulose in Lignin eingebettet sei. ERDMANN[122] behandelte Fichtenholz mit heißer Essigsäure und extrahierte mit Alkohol und Äther eine von ihm «Glycolignose» bezeichnete Substanz. Diese Substanz lieferte mit Salpetersäure Cellulose, die ihrerseits wieder zu Glucose hydrolysiert werden konnte, und einen in Schweizers Reagens unlöslichen Rückstand. Die Bildung von Pyrocatechol, Protocatechusäure und Bernsteinsäure bei der Pyrolyse ließ ihn annehmen, daß der nichtcellulosische Anteil eine aromatische Struktur aufweise. Wenn daher Lignin

[116] E. ANDERSON, M. G. SEELEY, W. T. STEWART, J. C. REDD und D. WESTERBEKE, J. Biol. Chem. *135*, 189 (1940); E. ANDERSON, R. B. KASTER und M. G. SEELEY, J. Biol. Chem. *144*, 767 (1942); E. ANDERSON, T. KESSELMANN und E. C. BENNETT, J. BIOL. CHEM. *140*, 563 (1941).

[117] E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. *155*, 13 (1940).

[118] J. D. WETHERN, Tappi *35*, 267 (1952).

[119] T. TIMELL und E. C. JAHN, Svensk Papperstidn. *54*, 831 (1951).

[120] J. O. THOMPSON und E. L. WISE, Tappi *35*, 331 (1952).

[121] A. P. YUNDT, Tappi *34*, 89, 90 (1951).

[122] J. ERDMANN, Liebigs Ann. Chem. *138*, 1 (1866).

als der «nichthydrolysierbare Anteil der Zellwand» definiert wird, so setzt diese Definition die Annahme voraus, daß zwischen Lignin und Kohlenhydraten in der Pflanze keine chemische Bindung besteht, was nicht allgemein angenommen werden kann[123].

Dieser Frage einer möglichen *chemischen Bindung* zwischen nichtcellulosischen Kohlenhydraten und Lignin kommt eine besondere Bedeutung zu; für die Technik kann ihre Beantwortung eine grundsätzliche Änderung der heute üblichen «Aufschließungsmethoden» (Delignifizierung) mit dem Ziel der Erhöhung der Zellstoffausbeute und der Verbesserung der Zellstoffqualität bedeuten; für die wissenschaftliche Erkenntnis wäre die Trennung der vermuteten Verbindungen mit dem Ziel der Isolierung möglichst unveränderter Komponenten von Wichtigkeit.

BRAUNS[124] hat die Argumente, die für und wider solche chemische Bindungen sprechen, in seinem Buche zusammengefaßt. HARRIS[125] glaubt aus seinen neueren Untersuchungen den Schluß ziehen zu sollen, daß die heterogene Struktur der Holzzellen, die kristalline Struktur eines Teiles der Holzcellulose und der teilweise Abbau von Holzcellulose durch Mikroorganismen beweisen, daß zum mindesten ein Teil der Cellulose im Holz nicht mit Lignin in chemischer Bindung stehen kann. Andererseits sprechen eine Reihe von Tatsachen dafür, daß chemische Bindungen zwischen Lignin und Kohlenhydraten im Holz bestehen. Hierzu rechnen in erster Linie die praktisch völlige Unlöslichkeit der nicht hydrolysierten Cellulose in Celluloselösungsmitteln und des Lignins in Ligninlösungsmitteln, solange dieses und die Cellulose im unveränderten Holzverband vorliegen. Durch Mahlung von Holz kann die Löslichkeit des Lignins in Alkohol nicht erhöht werden. Die Hydroxylgruppen des nativen Lignins in nichthydrolysiertem Holz sind der Methylierung nicht zugänglich. Die Isolierung des Lignins setzt hydrolysierende oder oxydierende Einwirkungen voraus. Die Holzcellulose *in situ* kann nicht xanthogeniert werden. Lignin und Kohlenhydrate zeigen nach ihrer Trennung durch hydrolytische oder oxydative Maßnahmen veränderte Eigenschaften. Schließlich wurden definierte Kohlenhydrat-Lignin-Komplexe isoliert[126], die bei der Hydrolyse nach erfolgter Methylierung Trimethylxylose und methyliertes Lignin lieferten.

Die *Isolierung* des Lignins durch Säurehydrolyse führt zu grundsätzlichen Veränderungen im Aufbau des Lignins selbst und zu einer mehr oder weniger weitgehenden Zerstörung der Kohlenhydrate. Diesem Umstande ist es mit zuzuschreiben, daß bis in die jüngste Zeit die Existenz eines nativen Lignins überhaupt in Zweifel gezogen worden ist, in der Annahme, daß es sich um ein Reaktionsprodukt aus Hemicellulosen im Sinne einer Humifizierung handeln müsse[127].

Die Anwesenheit des Lignins im Holze ist durch die spektrographische Untersuchung im ultravioletten Licht von LANGE[128] sichergestellt worden. BRAUNS und SEILER[129] stellten durch Naßvermahlung von Holz eine kolloidale, wäßrige Lösung her, aus welcher das Holz als extrem feines Pulver abgeschieden werden konnte. Mit Diazomethan und Dimethylsulfat konnten methylierte Produkte erhalten werden, aus welchen mit indifferenten Lösungsmitteln Lignin nicht extrahiert werden konnte. Dies läßt den Schluß zu, daß das Lignin entweder in hochmolekularer Form oder in chemischer Bindung mit anderen Holzkomponenten vorliegen muß.

Als Säurelignine werden die durch Säurehydrolyse aus dem Holz gewonnenen Lignine bezeichnet. Die Verwendung konzentrierter Schwefelsäure zur Holzhydrolyse geht auf BRACCONOT und auf PAYEN zurück; KLASON, später FREUDENBERG, PALOHEIMO, SHERRARD und HARRIS modifizierten die Schwefelsäuremethode zur Ligninisolierung[130]. Die Verwendung hochkonzentrierter Salzsäure wurde von BECHAMP und von FLECHSIG vorgeschlagen und später von WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER[131] modifiziert. Technisch haben sowohl die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze[132] als auch von hochkonzentrierter Salzsäure in der Kälte[133] Bedeutung erlangt, wobei neben Hydrolysat, das vergoren oder zu Hefe aufgearbeitet wird, große Mengen an Säurelignin anfallen.

PURVES und Mitarbeiter[134] oxydierten die Kohlenhydrate mit Perjodsäure und hydrolysierten die entstandenen Dialdehyde durch Kochen mit Wasser. Aus Fichtenholz erhielten sie so 29,8 % Lignin mit 12,2 % Methoxylgehalt. Eine weitere Gruppe von Ligninen sind die mit organischen Lösungsmitteln durch Extraktion erhaltenen Organosolvlignine. Eine lösende Wirkung von z. B. Äthanol in Gegenwart von wenig hydrolysierender Salzsäure war schon von KLASON beobachtet worden. FRIEDRICH[135] ersetzte Äthanol durch Methanol, und BRAUNS und HIBBERT[136] stellten nach einer modifizierten Methode Methanollignin dar. Die Reaktion verläuft zunächst über eine Hydrolyse des Kohlenhydrat-

[123] F. E. BRAUNS, J. Amer. Chem. Soc. *61*, 2120 (1939).
[124] F. E. BRAUNS, *The Chemistry of Lignin*, New York 1952.
[125] E. E. HARRIS, Tappi *36*, 402 (1953).
[126] J. KAWAMURA und T. HIGUCHI, J. Soc. Text. Cell. Ind. (Japan) *8*, 335 (1952).
[127] Vgl. hierzu R. S. HILPERT und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. *67*, 1551 (1934), *68*, 16 (1935), *70*, 113, 514 (1937); weiterhin F. SCHÜTZ und Mitarbeiter, Holzforsch. *1*, 2 (1947); derselbe, Holzforsch. *2*, 33 (1948); A. FREY-WYSSLING, Holzforsch. *2*, 37 (1948); K. HESS, Holzforsch. *2*, 44 (1948); G. Jayme, Holzforsch. *2*, 65 (1948).
[128] P. W. LANGE, Svensk Papperstidn. *48*, 241 (1945).
[129] F. E. BRAUNS und H. SEILER, Tappi *35*, 67 (1952).
[130] P. KLASON, Ark. Kem. Mineral. Geol. *3*, 17 (1906); K. FREUDENBERG und TH. PLOETZ, Ber. dtsch. chem. Ges. *73*, 754 (1940); L. PALOHEIMO, Cellulosechem. 9, 35 (1928); E. C. SHERRARD und E. E. HARRIS, Ind. Eng. Chem. *24*, 103 (1932).
[131] R. WILLSTÄTTER und L. ZECHMEISTER, Ber. dtsch. chem. Ges. *46*, 2401 (1913); derselbe und L. KALB, Ber. *55*, 2637 (1922).
[132] H. SCHOLLER, Zellstoff-Faser *32*, 70 (1935).
[133] F. BERGIUS, Zellstoff-Faser *32*, 50 (1935).
[134] P. F. RITCHIE und C. B. PURVES, Pulp Paper Mag. Canada *48*, No. 12, 74 (1947); dieselben, J. Amer. Chem. Soc. *69*, 1371 (1947).
[135] A. FRIEDRICH, Z. physiol. Chem. *176*, 127 (1928).
[136] F. E. BRAUNS und H. HIBBERT, Canad. J. Res. *13B*, 28 (1935).

anteiles und anschließend zu einer Umsetzung mit dem Lignin. Glykole, Glykolmonomethyläther[137, 138] und Glykolchlorhydrine[139] wurden vorgeschlagen, wobei in den beiden letzten Fällen methoxylreichere oder chlorhaltige Lignine erhalten wurden. Eine besondere Bedeutung kommt dem Dioxan zu, da dieses als zyklischer Äther mit Lignin nicht reagieren kann, außer durch Sprengung einer Sauerstoffbrücke. Zusammensetzung, Methoxylgehalt und Ausbeute an Dioxanlignin hängen von der Menge der als Katalysator verwendeten Salzsäure und von den Reaktionsbedingungen ab[140].

Bühlers[141] Verfahren, später durch Hartmuth[142] durch Mitverwendung von geringen Mengen Salzsäure verbessert, hat zur Darstellung von Phenolligninen geführt, die zahlreichen Untersuchungen über Lignin zugrunde gelegt wurden. Holmberg[143] beobachtete die Reaktionsfähigkeit des Lignins gegen Mercaptane und Thiosäuren. Auch Ameisensäure, Essigsäure und Chloressigsäure und organische Amine haben zur Isolierung des Lignins mit organischen Reagenzien Verwendung gefunden[144]. Alle die erwähnten Lösungs- und Reaktionsmittel führen indessen nicht zu einer Auslösung des unveränderten Lignins, sondern bedeuten einen chemischen Eingriff, dessen Umfang nicht leicht abgeschätzt werden kann.

Von den anorganischen Reaktionsmitteln sind insbesondere im Hinblick auf die großtechnische Isolierung der Cellulose aus dem Holz (Zellstoffabrikation) die Alkalien und Schwefelalkalien einerseits und die schweflige Säure und ihre Salze andererseits von Bedeutung. Aus alkalischen Extrakten kann das Lignin durch Säuren ausgefällt werden. Es wird gemeinhin als Alkalilignin oder Sodalignin bezeichnet[145]. Thiolignin[146] entsteht bei der Verwendung oder Mitverwendung von Schwefelalkalien. Die Umsetzung des Lignins mit Alkalien und Schwefelalkalien erfordert Temperaturen über 160 °C. Mit schwefliger Säure und ihren Salzen setzt sich Lignin zu Ligninsulfonsäure um. Diese Reaktion hat in Anbetracht ihrer großen technischen Bedeutung umfangreiche Bearbeitung gefunden, auf eine Wiedergabe der diesbezüglichen Literatur muß hier aber verzichtet werden, da die technologische Seite außer Betracht bleiben soll. Unter gewissen Voraussetzungen[147] läßt sich aber die Isolierung des Lignins für wissenschaftliche Untersuchungen auch über die Lignosulfonsäure erreichen, da diese aus ihren Lösungen durch Bleisalze gefällt und durch Elektrodialyse gereinigt werden kann. Aus Methanol durch Äther gefällt, enthält die gereinigte Lignosulfonsäure 14,4 % Methoxyl. Auch aromatische Amine können vorteilhaft zur Fällung von Calciumlignosulfonat verwendet werden[148].

Eine interessante Variante der Ligninauslösung ist die Verwendung von hydrotropischen Lösungsmitteln; als solche sind in der Hauptsache wäßrige Lösungen von Natriumxylol- bzw. -cymol-sulfonaten vorgeschlagen worden[149].

Für die Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften des Lignins bereiten seine Unlöslichkeit in organischen und anorganischen Lösungsmitteln, seine Nichtkristallisierbarkeit, der Mangel an scharfen Schmelzpunkten und nicht zuletzt die Tatsache, daß bei der Isolierung mit chemischen Mitteln Kondensation und Abbau eintreten, erhebliche Schwierigkeiten. Staudinger[150] schloß aus Viskositätsmessungen an Ameisensäurelignin in Dioxanlösung auf die Nichtanwesenheit von längeren Kettenmolekülen, wie sie der Cellulose eigen sind. Molekulargewichtsbestimmungen können nur am gelösten Lignin vorgenommen werden. Die unter Verwendung kryoskopischer, ebullioskopischer, diffusometrischer und osmometrischer Messungen gewonnenen Werte für das Molekulargewicht von Ligninderivaten schwanken zwischen 230 und 11000. Gralén[151] bestimmte den DP für Thioglykolfichtenlignin zu 36, wobei er für den hypothetischen Grundbaustein des Lignins ein Molekulargewicht von 196 zugrunde legte. Die starken Divergenzen in den Werten für das Molekulargewicht dürften zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß keine molekulardispersen, sondern kolloide oder semikolloide Lösungen zur Messung verwendet wurden. Lignosulfonsäure kann aus Sulfitablauge durch fraktionierte Fällung gewonnen werden. Sie läßt sich um so leichter fällen, je geringer ihr Schwefelgehalt ist. Schwabe und Hasner[152] konnten zeigen, daß die Sulfitablauge Lignosulfonsäure in Form eines Gemisches von Säuren verschiedenen Molekulargewichtes enthält.

Röntgendiagramme verschiedenster Ligninderivate gaben keine Anhaltspunkte für das Vorliegen einer kristallinischen Struktur. Der Brechungsindex für Cuoxamlignin wurde zu 1,61 ermittelt und damit nach Freudenberg[153] die aromatische Natur des Lignins wahrschein-

[137] B. Rassow und P. Neumann, Wbl. Papierfabr. *66*, Sondernummer, 25 (1935).

[138] W. Fuchs, Ber. dtsch. chem. Ges. *62*, 2125 (1929).

[139] F. Schütz, Cellulosechem. *19*, 33 (1941); K. Freudenberg und L. Acker, Ber. dtsch. chem. Ges. *74*, 1400 (1941).

[140] E. Junker, Koll.-Z. *95*, 213 (1941); H. Perrmond, ebenda *107*, 16 (1941).

[141] F. Bühler, DRP 94 467 (1897).

[142] R. Hartmuth, DRP 326 705 und 328 783 (1919).

[143] B. Holmberg und S. Runius, Svensk Kem. Tidskr. *37*, 189 (1925); derselbe, Ing. Vetensk. Akad. Handl. Nr. 103 (1930).

[144] F. E. Brauns, a. a. O.[124], S. 65 ff.

[145] M. M. Mehta, Biochem. J. *19*, 958 (1935); E. Beckmann und Mitarbeiter, Z. angew. Chem. *34*, 285 (1921); H. Hibbert und Mitarbeiter, Canad. J. Res. *13 B*, 103 (1935); M. Phillips, J. Amer. Chem. Soc. *50*, 1986 (1928); derselbe und M. J. Goss, J. Amer. Chem. Soc. *56*, 2707 (1934); J. Biol. Chem. *114*, 557 (1936), *125*, 241 (1938).

[146] P. Klason und B. Segerfeldt, Ark. Kem. Mineralog. Geol. *3*, Nr. 5, 17 (1906); O. Anderzén und B. Holmberg, Ber. dtsch. chem. Ges. *56*, 2044 (1923).

[147] K. Freudenberg, F. Sohns und A. Jansen, Liebigs Ann. Chem. *518*, 62 (1935).

[148] H. Erdtman, Svensk Papperstidn. *45*, 315 (1942).

[149] R. H. McKee, Ind. Eng. Chem. *38*, 382 (1946).

[150] H. Staudinger und E. Dreher, Ber. dtsch. chem. Ges. *69*, 1729 (1936).

[151] N. Gralén, J. Coll. Sci. *1*, 453 (1946).

[152] K. Schwabe und L. Hasner, Cellulosechem. *20*, 61 (1942).

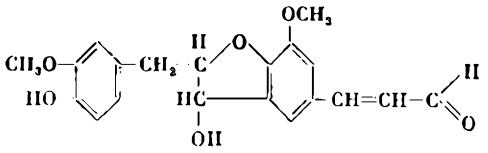
[153] K. Freudenberg, H. Zocher und W. Dürr, Ber. dtsch. chem. Ges. *62*, 1814 (1929).

lich gemacht. Das Absorptionsspektrum für ultraviolettes Licht wurde zuerst von HERZOG und HILLMER[154] ermittelt. Auf Grund von absorptionsspektrographischen Untersuchungen an verschiedenen Ligninen[155] und der hierbei beobachteten Maxima bei mμ 280 für Nadelholz und mμ 276 für Laubholz und dem Minimum bei mμ 259 konnte durch vergleichende Untersuchungen an Modellsubstanzen[156] die Phenylpropanstruktur des Ligninmakromoleküls wahrscheinlich gemacht werden. LANGE[128] hat sodann, wie bereits erwähnt, den Ligninnachweis im Holz auf diesem Wege geführt.

Für die Aufklärung der *chemischen Struktur* des Lignins sind die Umsetzungen des Lignins *in situ* bzw. der durch die vorbeschriebenen Isolierungsmethoden erhaltenen Ligninderivate bedeutungsvoll gewesen. Es würde den Rahmen dieser Übersicht sprengen, wollte man in eine Einzelbeschreibung der zahlreichen, für die Konstitutionsermittlung des Lignins mehr oder weniger wichtigen Reaktionen eintreten.

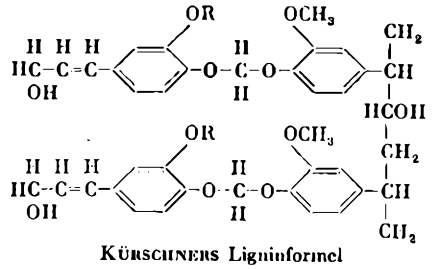
FREUDENBERG hat einmal sehr zutreffend die mühsame Arbeit des Ligninforschers mit derjenigen eines Chemikers verglichen, dem ein Stück Bakelitharz mit der Aufgabe der Konstitutionsermittlung vorgelegt wird und der nach langwierigen und umwegsamen Studien feststellt, daß es sich um ein Kondensations- und Polymerisationsprodukt aus Phenolen und Formaldehyd handelt. Diesen Vergleich auf die Ligninchemie anzuwenden, bedeutet, daß auch diese von der synthetischen Seite her und aus dem Studium an Modellsubstanzen viel Auftrieb erhalten hat. Wenn man auch heute noch keine Konstitutionsformel für das Lignin aufstellen kann, so ist doch die Erkenntnis über seinen Aufbau und seine Entstehung erfreulich fortgeschritten. Dies ist das Verdienst einer großen Gruppe von Forschern, von denen hier FREUDENBERG, HÄGGLUND, HIBBERT, HOLMBERG, BRAUNS, HARRIS, KÜRSCHNER, PHILIPS, JAYME und WACEK genannt seien, ohne damit die wertvollen Arbeiten zahlreicher anderer Forscher unterschätzen zu wollen.

KLASON[157] hat als erster die Konstitution des Lignins mit dem Coniferylalkohol in Verbindung gebracht. Dieser Alkohol ist sehr säureempfindlich und neigt leicht zu Polymerisationen. Polymerisierter Coniferylalkohol kann aus dem Holz durch Extraktion herausgelöst werden, und seine elementare Zusammensetzung und die Anzahl der Methoxylgruppen stehen in guter Übereinstimmung mit denjenigen des Lignins. Auch sein Verhalten gegen schweflige Säure und Mineralsäuren entspricht demjenigen des Lignins. Die Reaktionsweise gegen schweflige Säure und gegen Naphtylamin veranlaßten KLASON[158], eine Doppelbindung und eine Aldehydgruppe als im Ligninmolekül anwesend anzunehmen. Die von ihm bevorzugte Furan-Strukturformel ist nachstehend wiedergegeben.



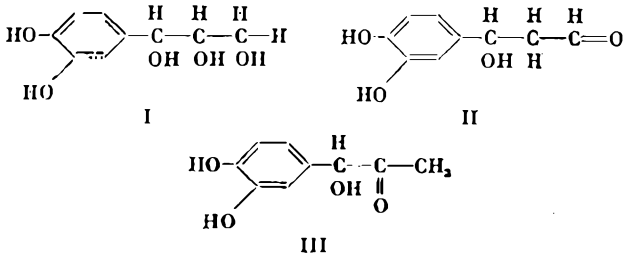
Ligninformel von KLASON

KÜRSCHNER[159] kam auf Grund seiner Untersuchungen über die von ihm benannten «Nitrolignine» und über die Bildung von Vanillin und Vanillinsäure aus Lignin zur Aufstellung der zwei Benzolringe enthaltenden Ligninformel. Die in KÜRSCHNERS Ligninformel enthaltenen und auch in KLASONS Formel angedeuteten Doppelbindungen sollten nachweisbar sein. Bei der Umsetzung mit Jodwasserstoffsäure gibt Coniferylalkohol ein Gemisch von Äthyl- und Methyljodid, was bei Lignin nicht der Fall ist. Auch kann die Bildung von Isohemipinsäure aus KÜRSCHNERS Formel nicht erklärt werden.



KÜRSCHNERS Ligninformel

FREUDENBERG[53] hat schon 1926 die Ansicht vertreten, daß Lignin das Polymerisationsprodukt aus verhältnismäßig einfach aufgebauten Grundbausteinen sei. Seine und seiner Schule Arbeiten über die Polymerisation des Coniferylalkohols führten zu der Überzeugung, daß, außer dem Coniferylalkohol selbst, dessen hydrierte Form sowie die nächsthöheren, oxydierten Analogen als Ligninbausteine in Frage kommen, wie z.B.: 3,4-Dihydroxyphenylglycerol(I), β-Hydroxy-α-(3,4-dihydroxyphenyl)-propyl-aldehyd, α-Hydroxy-α-(3,4-dihydroxyphenyl)-propyl-aldehyd (II) und 3,4-Dihydroxyphenylacetylcarbinol (III).



Wenn die primären Hydroxylgruppen oder die Carbonylgruppe der Seitenkette zu Kondensationen Anlaß geben, so können die verschiedensten Kondensationsprodukte entstehen. In einer zweiten Reaktionsfolge können dann Ringschlüsse vorkommen, welche der Bildung von Dehydrodiisoeugenol bei der oxydativen Kondensation von Isoeugenol ähnlich sind[160]. Endlich werden die phenolischen Hydroxyle methyliert. Die verschiedenen Typen von Grundbausteinen kommen unregel-

[154] R.O. HERZOG und A. HILLMER, Ber. dtsch. chem. Ges. *60*, 365 (1927).

[155] E. HÄGGLUND und F.W. KLINGSTEDT, Svensk Kem. Tidskr. *41*, 185 (1925); Z. physik. Chem. *152*, 295 (1931).

[156] R.E. GLADING, Paper Trade J. *111*, No. 23, 32 (1940); G. AULIN-ERDTMANN, Svensk Papperstidn. *47*, 91 (1944); dieselben, Tappi *32*, 311 (1949).

[157] P. KLASON, Svensk Kem. Tidskr. *9*, 133 (1897).

[158] P. KLASON, Ber. dtsch. chem. Ges. *53*, 1862 (1920), *55*, 448 (1922), *56*, 300 (1923), *58*, 1761 (1925), *61*, 171 (1928), *62*, 635 (1929), *63*, 792 (1930), 64, 2733 (1931), 67, 302 (1934).

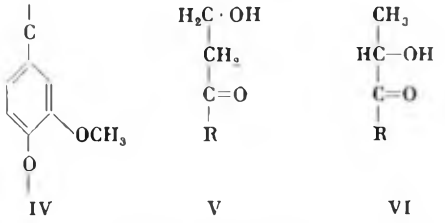
[159] K. KÜRSCHNER, Zellstoff-Faser *32*, 19 (1935).

[160] K. FREUDENBERG und H. RICHTZENHAIN, Liebigs Ann. Chem. *522*, 126 (1942); K. FREUDENBERG, Svensk Kem. Tidskr. *55*, 201 (1943).

mäßig im Lignin vor. Die Seitenketten können mit dem Benzolkern des nächsten Kettengliedes entweder durch Furan- oder durch Pyran-Ringbildung kondensieren. Die empirische Summenformel $C_{120}H_{120}O_{30}$ oder $(C_{10}H_{10}O_3)_{12}$ entspricht 67,4 % C, 5,6 % H und 16,0 % Methoxyl, was mit den an Cuoxamlignin erhaltenen Werten in guter Übereinstimmung steht.

Weitere Untersuchungen führten FREUDENBERG[161] unter Beibehaltung der Annahme der hochmolekularen Struktur des Lignins aus biochemisch engverwandten 3,4-Dihydroxyphenylpropanderivaten als Grundbausteinen zu der Auffassung, daß die Hydroxylgruppe der Seitenkette mit der phenolischen Hydroxylgruppe eines zweiten Moleküls unter Ätherbildung reagiert und daß sich aus nachfolgenden Kernkondensationen Benzopyran- und Benzofuran-Komplexe bilden. Auf diese Weise kommen Ketten aus sieben Bausteinen zustande. Eine ursprünglich angenommene Piperonylgruppe wurde als nicht nachweisbar aufgegeben[162].

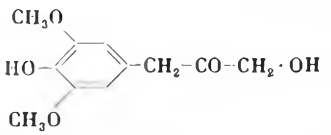
Die Tatsache, daß aus Fichtenlignin 25 % Vanillin erhalten werden konnten[163], gaben zu der Annahme Veranlassung, daß mindestens im gleichen Mengenverhältnis Grundbausteine der Gruppe IV vorhanden sein müssen. Außer der Bildungsmöglichkeit von Vanillin aus den Gruppierungen gemäß I, II und III, müssen auch solche, wie in V und VI dargestellt, in Betracht gezogen werden.



IV V VI

Die Anwesenheit von Syringylgruppen in Laubhölzern vermag die Ätherbindung zwischen Seitenkette und phenolischer Hydroxylgruppe eines zweiten Bauelementes nicht zu verhindern, sie gibt aber auch zu weiteren Kernkondensationen keine Veranlassung. Möglicherweise erklärt sich hieraus der höhere Anteil an niedrigmolekularen Ligninabbauprodukten aus Buchenholz im Vergleich zum Fichtenholz. Die Abwesenheit zahlreicher phenolischer Hydroxylgruppen im Lignin einerseits und seine Reaktionsweise mit schwefliger Säure, Thioglycolsäure, Alkoholen und Salzsäure andererseits berechtigen nach FREUDENBERG[161] zu der Annahme, daß diese Hydroxylgruppen durch Ätherbindungen abgeschirmt sind und daß diese Ätherbindungen bei der Umsetzung mit Alkali, Hydrazin und Alkalimetall gespalten werden. Daß Kernkondensationen stattfinden, geht aus der Isolierung von Isohemipinsäure hervor, wodurch die Anwesenheit einer Kohlenstoffseitenkette am fünften Kohlenstoffatom für wenigstens einige Benzolringe wahrscheinlich wird.

HIBBERTS Theorie[165] über den strukturellen Aufbau des Lignins weicht in seinen letzten Veröffentlichungen von derjenigen FREUDENBERGS darin ab, daß er allein das α-Guajacyl-β-Keto-γ-hydroxypropan als Grundbaustein des Lignins zugrunde legt, und in der Seitenkette eine primäre Hydroxylgruppe je Ligninbaustein annimmt. An der aromatischen Struktur der Ligninbausteine besteht heute kein Zweifel mehr.



Sicherlich haben wir es aber nicht mit einem einzigen Bauelement, sondern mit einer Variation solcher Grundbausteine zu tun, und ebenso führen die Kondensationsreaktionen und die Polymerisation zu einer Reihe von Ligninen, die sich in ihrer Grundstruktur ähnlich sind, und deren Biosynthese, wie wir sehen werden, gleichartig verläuft.

Die *Biosynthese des Lignins* gehört zu den interessantesten Vorgängen des Zellenaufbaues, ist ihre Erforschung doch der Schlüssel zum Verständnis des am lebenden Baum beobachteten Verholzungsvorgangs. ERDTMAN[166] ist überzeugt, daß die Kondensation von einzelnen Molekülen zu größeren Komplexen durch biochemische Dehydrierung bei der Synthese von natürlichen Produkten eine viel größere Rolle spiele, als bisher angenommen wurde. Auf der Basis der Struktur des Dehydrodiisoeugenols[160] glaubt er annehmen zu können, daß das Lignin ein hochmolekulares Dehydrierungsprodukt aus Phenylpropanbausteinen sei. Während die bereits erwähnte Mutmaßung, daß das Lignin ein Reaktionsprodukt der zu seiner Isolierung ergriffenen chemischen Maßnahmen sei, als widerlegt gelten kann, sind bis in die neueste Zeit die Meinungen geteilt, ob Lignin aus Kohlenhydraten, insbesondere Pentosen aufgebaut wird, und damit ein chemischer Zusammenhang zwischen Lignin und Hemicellulosen besteht. Die Arbeiten von NORD[167] und seinen Mitarbeitern an durch erschöpfende Extraktion mit Alkohol und durch enzymatische Einwirkung freigelegtem Lignin zeigen, daß das so gewonnene Lignin mit dem im Holz vorkommenden Lignin identisch ist. Eine chemische Bindung mit anderen Kohlenhydraten im Holz erscheint demnach ausgeschlossen. Untersuchungen von BRAUNS[129] an kolloidalem Holz führten zum gleichen Ergebnis.

GOTTLIEB und Mitarbeiter studierten die enzymatische Zersetzung des Lignins[168]. FREUDENBERG[160] und seine Schule synthetisierten ligninähnliche Produkte durch Einwirkung von Phenolhydrogenase auf verschiedene substituierte Phenylpropanderivate. Auf Grund ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von Pilzredoxase auf Coniferylalkohol und nach der Feststellung, daß auch die Redoxasen des Kambiums dieselbe Wirkung

[161] K. FREUDENBERG, M. MEISTER und E. FLICKINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 500 (1937).

[162] K. FREUDENBERG, F. KLINK, E. FLICKINGER und A. SOBEK, Ber. dtsch. chem. Ges. *72*, 217 (1939).

[163] K. FREUDENBERG und W. LAUTSCH, Naturwiss. *27*, 227 (1939).

[164] K. FREUDENBERG, Z. angew. Chem. *52*, 362 (1939).

[165] H. HIBBERT, Canad. J. Res. *16B*, 69 (1938); derselbe, J. Amer. Chem. Soc. *61*, 725 (1939); daselbst *62*, 984 (1940); derselbe, Paper Trade J. *113*, No. 4, 35 (1941); Ann. Rev. Biochem. *11*, 183 (1942).

[166] H. ERDTMAN, Biochem. Z. *258*, 172 (1933); Liebigs Ann. Chem. *503*, 283 (1933); Svensk Kem. Tidskr. *48*, 250, (1936); Svensk Papperstidn. *43*, 255 (1940); ebenda *44*, 243 (1941); Chem. Age *231*, 243, 253 (May 1942).

[167] F. F. NORD und W. SCHUBERT, Holzforsch. *5*, 1 (1951); S. F. KUDZIM und F. F. NORD, J. Amer. Chem. Soc. *73*, 690 (1951); R. M. DEBAUN und F. F. NORD, J. Amer. Chem. Soc. *73*, 1358 (1951).

[168] S. GOTTLIEB und J. H. GELLER, Science *110*, 189 (1949).

[169] K. FREUDENBERG, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl. 5, 151 (1949); K. FREUDENBERG und W. HEIMBURGER, Chem. Ber. *83*, 519 (1950); derselbe und R. KRAFT, Chem. Ber. *83*, 530 (1950); derselbe und G. GEHRKE, Chem. Ber. *84*, 443 (1951); derselbe und R. KRAFT und W. HEIMBURGER, Chem. Ber. *84*, 472 (1951); K. FREUDENBERG, Holz Roh- & Werkstoff *11*, 267 (1953); derselbe, Holzforsch. *6*, 37 (1952).

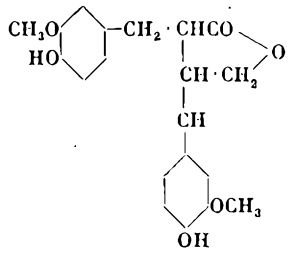
auszuüben vermögen und dieselben Dehydrierungspolymerisate einschließlich des Dehydro-diconiferylalkohols liefern, betrachten sie es als erwiesen, daß das Lignin durch fermentative Dehydrierungspolymerisation aus Coniferylalkohol entsteht.

Im Kambium findet sich das Glucosid Coniferin. Im verholzten Gewebe tritt das Lignin auf. Die Fermente, welche aus dem Coniferylalkohol das Lignin entstehen lassen, sind im Kambium und beiderseits davon nachgewiesen. Das Glucosid ist aber durch diese Fermente nicht angreifbar. Es bedurfte daher noch des Nachweises einer Glucosidase, welche das Coniferin in Coniferylalkohol zu verwandeln vermag. Durch Indican, dem Glucosid des Indoxyls, gelang FREUDENBERG und seinen Mitarbeitern der Nachweis, daß die gesuchte Glucosidase in der Tat an denjenigen Stellen vorhanden ist und wirksam wird, an welchen die «Verholzung (biologisch ausgedrückt) oder die Ligninbildung (chemisch betrachtet) einsetzt. Über die Herkunft des Coniferins im Kambium ist zurzeit noch keine Aussage möglich. Damit wird der biologische Vorgang der Verholzung verständlich: er bedeutet die Versteifung des Zellgewebes durch das Lignin.

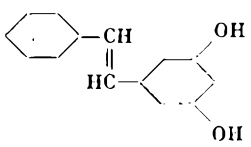
Phenole, Tannine, Harz- und Fettsäuren, Farbstoffe

Diese Darstellung würde nicht einigermaßen vollkommen sein, wenn nicht wenigstens auch diese, zum Teil als «extrahierbare Komponenten» des Holzes bezeichneten Körper Erwähnung finden würden. Für ein eingehenderes Studium muß allerdings auf die Fachliteratur verwiesen werden[170].

Will man Kiefernholz nach dem Sulfitverfahren aufschließen, so zeigt sich insbesondere das Kernholz der Umsetzung mit der schwefligen Säure unzugänglich. Man hat lange angenommen, daß der höhere Harzgehalt des Kernholzes dafür verantwortlich zu machen sei. Erst in neuerer Zeit wurde festgestellt, daß es sich bei den störenden Faktoren um die Anwesenheit von *Phenolen* handelt, welche zwei Hydroxylgruppen in 1,3-Stellung aufweisen. Solche Phenole sind z.B. Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, einfache Naphtole und ein von ERDTMAN[171] aufgefundenes und als Pinosylvin bezeichnetes trans-3,5-Dihydroxystilben bzw. sein Monomethyläther. Dieses Pinosylvin hat eine außergewöhnlich toxische Wirkung auf Mikroorganismen. Eine andere Gruppe von aromatischen Inhaltsstoffen sind phenolische Resinole, die sich aus zwei C_6–C_3-Einheiten aufbauen, wobei die Verknüpfung am β-Kohlenstoffatom der 3 C-Atome umfassenden Seitenkette erfolgt. HAWORTH[172] hat diese Körperklasse als «Lignane» bezeichnet. Ihr Zusammenhang mit dem Lignin ist indessen keineswegs gesichert. Besonders das «Überwallungsharz» von Koniferen und das Kernholz enthalten zahlreiche Vertreter dieser Gruppe. Hierher gehört auch das Conidendrin von ERDTMAN[173], das früher unter der Bezeichnung Sulfitlaugenlacton oder Tsugaresinol beschrieben worden ist. Conidendrin ist ein Bestandteil der Zellmembran. Das demethylierte Conidendrin[174] ist ein ausgezeichnetes Antioxydans für Fette und Öle und kann aus Sulfitablauge durch Extraktion gewonnen werden.



Conidendrin



Pinosylvin

Noch umfangreicher ist die Gruppe der *Tannine*, die FREUDENBERG[175] in hydrolysierbare und kondensierte Tannine eingeteilt hat. Die hydrolysierbaren Tannine enthalten die Benzolkerne durch Sauerstoffbrücken verbunden, die bei der Hydrolyse mit Säuren oder Enzymen aufgespalten werden. Hierher gehören die einfachen Ester von Phenolcarbonsäuren oder Oxysäuren, ferner diejenigen mit vielatomigen Alkoholen und Zuckern und die Glucoside vom Gallotannin- und Ellagitannintypus. Die kondensierten Tannine enthalten die aromatischen Kerne durch C-Bindungen zusammengehalten und können durch Hydrolyse nicht aufgespalten werden. Hierher gehören Ketone, wie Hydroxybenzophenon, Hydroxyphenylstyrylketone und die Mehrzahl der handelsüblichen Tannine, wie Phlobatannine und Catecholtannine. Eine Bedeutung der Tannine für den Metabolismus und als Schutz gegen insektizide und fungizide Holzzerstörung ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Tannine finden sich im Holz und in der Rinde überwiegend, aber keineswegs ausschließlich, bei Laubhölzern.

Die *Harzsäuren* sind ein integrierender Bestandteil der Nadelhölzer. Nach der Art ihrer Gewinnung unterscheidet man Balsamharze, das am lebenden Baum durch Harzung gewonnen wird, und Wurzelharz, das aus den Wurzelstöcken durch Extraktion erhalten werden kann. Die Balsamharzgewinnung ist in Europa stark verbreitet und wird insbesondere in den Ländern der Iberischen Halbinsel, in Griechenland, Frankreich, Deutschland, Österreich und Polen betrieben. Wurzel-

[170] L.E. WISE und E.C. JAHN, *Wood Chemistry*, S. 543 ff., New York 1952; E. HÄGGLUND, *Chemistry of Wood*, S. 332 ff., New York 1951; *Nature of the Chemical Components of Wood*, Tappi Monogr. Series No. 6, S. 133, New York 1948.

[171] H. ERDTMAN, Naturwiss. *27*, 130 (1939); Liebigs Ann. Chem. *539*, 116 (1939).

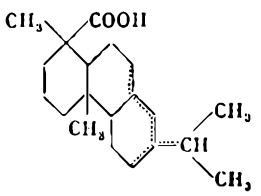
[172] R.D. HAWORTH, Ann. Rep. Progr. Chem. *33*, 270 (1936).

[173] H. ERDTMAN, Liebigs Ann. Chem. *516*, 162 (1935).

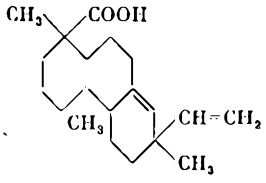
[174] G.D. FISHER, L. KYAME und W.G. BICKFORD, J. Amer. Oil Chem. Soc. *24*, 340 (1947).

[175] K. FREUDENBERG, *Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe*, Berlin 1920.

harzextraktion wird auf dem amerikanischen Kontinent großtechnisch durchgeführt. Daneben spielt noch das aus den Ablaugen der Sulfatzellstofferzeugung durch Flotation oder Fällung erhaltene Tallöl eine beachtliche Rolle. Seine Gewinnung und Destillierung beschränkt sich auf die Länder mit stark verbreiteter Sulfatzellstoffindustrie. Die Harzsäuren bestehen aus einem Gemisch von Monocarbonsäuren alkylierter Hydrophenanthrenkerne, die zumeist zwei konjugierte Doppelbindungen und 10 % nichtacidisches Material enthalten. Man unterscheidet den Abietinsäure- und den Pimarsäuretypus[176].



Abietinsäure



Pimarsäure

Harze vom Abietinsäuretypus sind säureempfindlich, neigen zur Isomerisation und Oxydation in der Wärme und durch Luftsauerstoff[177], während diejenigen vom Pimarsäuretypus bei dieser Behandlung unverändert bleiben. Beim Sulfitzellstoffverfahren wird das Harz nicht ausgelöst; es bleibt im Zellstoff und kann später zu den in der Papierfabrikation gefürchteten Harzschwierigkeiten (Ausscheidung aus intermediärer, kolloidaler Lösung) führen. Die verschiedenen im Holz vorkommenden Harztypen bestehen etwa zur Hälfte aus solchen des Abietinsäuretyps. Die im Balsamharz sowie im Extraktionsharz enthaltenen Terpene finden sich auch im Sulfatterpentin der Sulfatzellstoffabriken wieder. Die hauptsächlichsten Komponenten des Holzterpentins sind: 50–60 % Terpineol, 15–25 % andere Terpineole, 5–10 % Terpenkohlenwasserstoffe, 5–10 % Borneol, 5–10 % Fenchenalkohol sowie geringe Mengen an verschiedenen Äthern, Ketonen und Phenolen. Die aus der verseiften Form durch Säurefällung freigelegten Säuren des Tallöls bestehen zu je 40–50 % aus Harzsäuren und Fettsäuren und aus 10 % neutralen Bestandteilen, wovon etwa 60 % Fettsäureester, höhere Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Die Fettsäuren setzen sich im wesentlichen aus Ölsäure, Linolsäure und wenig Linolensäure und Palmitinsäure zusammen[178].

[176] G. C. Harris und T. F. Sanderson, J. Amer. Chem. Soc. *334*, 2079 (1948).

[177] P. F. Ritchie und L. F. McBurney, J. Amer. Chem. Soc. *71*, 3736 (1949); ebenda *72*, 1197 (1950).

[178] O. A. Pickett und J. M. Schantz, Ind. Eng. Chem. *26*, 707 (1934); B. L. Browning und J. B. Calkin, Paper Trade J. *123*, No. 26, 45 (1946).

Zahlreiche Hölzer enthalten beträchtliche Anteile an *Farbstoffen*, was schon aus der noch heute in gewissen Ländern geübten Verwendung von Farbhölzern hervorgeht. Shriner[179] unterteilt die farbgebenden Komponenten in Ketone, Chinone und Hydrochinone, Benzopyrane und Chromone. Diese chromophoren Substanzen erscheinen in verschiedenen Teilen der Holzzellen: Chloroplaste sind kleine, unterschiedliche Körper, die chlorophylle und carotenoide Pigmente enthalten; Zellsaft, eine wäßrige Lösung oder eine Suspension von verschiedenen gefärbten Verbindungen kann als solcher oder in Verbindung mit Zuckern als Glycosid vorliegen; Cellulose und Lignin in der Zellwand sind häufig mit chromophoren Substanzen durchsetzt oder haben solche adsorbiert. Die bei der Behandlung gewisser Hölzer mit methylalkoholischer Salzsäure auftretende Farbreaktion ist nach Adler[180] auf eine Reaktion von Phlobotannin mit der Coniferylaldehydgruppe des Lignins zurückzuführen. Der Handelswert und die handwerkliche Bevorzugung gewisser Hölzer beruht oft auf ihrer charakteristischen Färbung, wofür Mahagoni und Ebenholz charakteristische Beispiele sind. Auch die Farbstoffe dürften pflanzenphysiologisch gewisse Schutzfunktionen besitzen.

Diese zwangsläufig gedrängte und lückenhafte Übersicht über den Stand der derzeitigen Erkenntnis über den Aufbau des Holzes kann nur eine Ahnung von dem geheimnisvollen Walten der Natur bei der Schöpfung ihres Produktes vermitteln. Unser Wissen vom makromolekularen Aufbau und der mizellaren Ordnung der Cellulose, über die mikroskopische und submikroskopische Struktur der Zellwand ist noch nicht bis zur Aufklärung der Biosynthese der Kohlenhydrate und der Cellulose vorgedrungen. Noch ist kein Zucker und kein Cellulosefaden aus C-, H- und O-Atomen experimentell aufgebaut worden. Beim Lignin konnte aus Modellsynthesen der natürliche Entstehungsvorgang der Verholzung weitgehend geklärt werden. Über die Herkunft und die Bildung des Coniferins fehlt noch die Gewißheit. Die Rolle der Hemicellulosen und ihre Struktur sind weitgehend geklärt. Ungewiß ist noch ihr Bindungsverhältnis zu den übrigen Holzkomponenten und ihre natürliche Synthese. Je mehr wir hinter die Geheimnisse des Naturproduktes Holz kommen, um so größer wird unsere Bewunderung für die natürlichen Gesetzmäßigkeiten, die sich uns aus den gewonnenen Erkenntnissen offenbaren.

[179] R. L. Shriner in *Nature of Chemical Components of Wood*, S. 182 ff.

[180] E. Adler, Svensk Papperstidn. *54*, 445 (1951).

Dechema-Institut für chemische Apparate- und Stoffkunde

Ein Beitrag zum technischen Fortschritt

Von Dipl.-Ing. Hellmut Droscha, Frankfurt am Main

Das «chemische Apparatewesen», unter dem man die Entwicklung, Herstellung und Anwendung aller für die chemische und chemieverwandte Forschung sowie Produktion benötigten Geräte und Anlagen versteht, ist eines jener Gebiete, auf denen Wissenschaft und Wirtschaft in Europa – im Interesse des allgemeinen Fortschritts – schon heute recht eng verflochten sind. Diese Entwicklung wird stark gefördert durch die Arbeit eines neuartigen Instituts, das in Anwesenheit von rund zweihundert Persönlichkeiten aus Wissenschaft und Industrie der Deutschen Bundesrepublik sowie auch anderer europäischer Ländern Anfang Dezember in Frankfurt am Main seiner Bestimmung übergeben wurde. Die Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) hat mit ihrem Institut für chemische Apparate- und Stoffkunde eine Einrichtung geschaffen, die in Europa keine Parallele hat.

Das äußerlich Bemerkenswerte am «Dechema-Institut für Apparate- und Stoffkunde» sind seine Demonstrationsräume. Hier wird dem Fachmann, besonders auch dem Besucher aus dem Ausland, ein Überblick über den Leistungsstand des chemischen Apparatewesens in der Deutschen Bundesrepublik vermittelt und dabei die einzigartige Gelegenheit geboten, die aufgestellten Geräte zum Teil selbst in Betrieb zu nehmen und zu prüfen.

Die von Zeit zu Zeit auszuwechselnden Demonstrationsobjekte sind in fünf Gruppen unterteilt, von denen die erste Laboratoriumsgeräte und Instrumente für Forschungs- und Entwicklungsstätten umfaßt. Was hier zu sehen und zu handhaben ist, reicht vom Reagenzpapier über die Analysenwaage bis zum Röntgenapparat für Kristallstrukturuntersuchungen. In der Abteilung Produktionstechnik sind alle «Grundoperationen» durch typische Apparate vertreten und meist auch praktisch durchführbar. Hier handelt es sich um das Fördern, Mischen, Trennen, Zerkleinern, Verdichten und Formen, um die chemischen Prozesse und die Energieumwandlungen. Besonders starke Eindrücke empfängt der Besucher des Instituts in der Abteilung für Meß- und Regelgeräte, wo er magnetische Sauerstoffschreiber, Infrarot-Gasanalysatoren, Mengenmesser, Temperaturschreiber und viele andere findet. Die Entwicklungstendenzen dieser Geräte, mit denen zum Teil kleinere Registrieraufgaben an Ort und Stelle gelöst werden können, treten deutlich hervor. Eine Fundgrube für den Fachmann ist auch die Abteilung der Werkstoffe, in der sich an vielen Beispielen zeigt, wie sehr im chemischen Apparatewesen die Materialfrage ausschlaggebend ist. Große Fortschritte aus jüngster Zeit entdeckt man hier auf den Gebieten der Leicht- und Schwermetalle, besonders auch der oxydkeramischen Sinterwerkstoffe, und nicht zuletzt bei den immer mehr verwendeten Kunststoffen. Die letzte der fünf Abteilungen ist den Hilfseinrichtungen und Betriebsstoffen gewidmet, d.h. Apparateteilen und solchen Stoffen, die zur Durchführung der Verfahren erforderlich sind, wie z.B. Dichtungen, deren Bedeutung oft weit unterschätzt oder gar völlig übersehen wird.

Zum Teil in Anlehnung an die Demonstrationen finden im Dechema-Institut Kolloquien für Wissenschaft und Industrie statt. Außerdem sind für in- und ausländische Studenten während der Hochschulferien Vorlesungszyklen in deutscher, englischer und französischer Sprache, verbunden mit seminaristischen Übungen in den Demonstrationsräumen, vorgesehen.

Eine wesentliche Aufgabe sieht das Institut in der Bearbeitung eines großen Sammelwerks, das – völlig unabhängig von den Demonstrationen – alle Typen von «chemischen Apparaten» im weitesten Sinne des Wortes nach theoretischen Grundlagen, Konstruktion, Wirkungsweise, Verwendung und Herkunft erfassen wird. Das Ziel ist die Schaffung einer laufend zu erneuernden und zu ergänzenden Enzyklopädie des chemischen Apparatewesens, genannt *Dechema-Register*. Auf dem Werkstoffgebiet führt das Institut die etwas anders aufgebaute *Dechema-Werkstofftabelle* fort, in der blattweise für rund hundert verschiedene Werkstoffe die physikalischen Eigenschaften und die Beständigkeit gegen rund tausend chemische Substanzen gekennzeichnet werden. Aus den Angaben dieses bereits in der dritten Bearbeitung erscheinenden Sammelwerks ist mit einem Blick zu entnehmen, welche Werkstoffe in jedem einzelnen Fall für den Bau einer Apparatur geeignet sind und welche nicht.

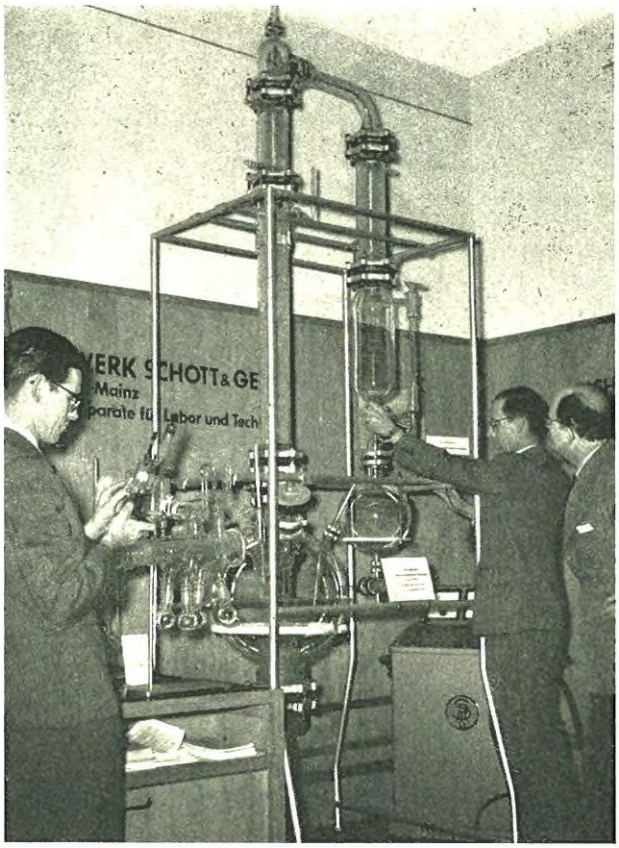


Abb. 1. Dechema-Institut für Apparate- und Stoffkunde: Ausschnitt aus Demonstrationssaal Labortechnik

Ebenso wie diese Sammelwerke bedeutet auch der bereits bestehende Literatur-Schnelldienst des Dechema-Instituts eine Rationalisierung der geistigen Arbeit. Hier werden monatlich alle das chemische Apparatewesen unmittelbar und mittelbar berührenden Veröffentlichungen und Mitteilungen aus einer sehr großen Anzahl in- und ausländischer Fachzeitschriften nach Titel und Inhalt verzeichnet.

Alle Aufgaben des Instituts zielen darauf hin, durch Erfahrungsaustausch und Wissensvermittlung bei Verkürzung der Wege zwischen wissenschaftlicher Forschung und industrieller Produktion die technische Entwicklung unter Verringerung

ihres Aufwands zu fördern und damit gewissermaßen als Katalysator des Fortschritts zu wirken. Das chemische Apparatewesen wird dabei als selbständiges Wissensgebiet aufgefaßt. So wie alle Naturwissenschaften, z.B. die Zoologie, Botanik, Mineralogie, Geologie, einmal mit dem Sammeln von «Erscheinungen», von Einzelbeobachtungen angefangen haben und wie über deren Beschreibung und systematische Ordnung die Erkenntnis von Zusammenhängen und Gesetzmäßigkeiten gelang, die schließlich zu Theorien führten, so bilden auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens Sammlung, Beschreibung und klassifizierende Registrierung der «Erscheinungen» – und das sind hier die Apparate und ihre Werkstoffe – die Grundlage zu einer «chemischen Apparate- und Stoffkunde», für deren Entwicklung das Dechema-Institut nun tätig sein wird.

Chronique Chronik Cronaca

Der Physiker Dr. R. A. MILLIKAN ist im Alter von 85 Jahren in Pasadena (Kalifornien) gestorben. MILLIKAN war eine Autorität auf dem Gebiet der kosmischen Strahlungen. Seine Arbeiten zur Elektronenforschung, namentlich die Isolierung und Messung des Elektrons, sowie seine photoelektrischen Forschungen trugen ihm 1923 den Nobelpreis für Physik ein.

Der *Verband der Kantons- und Stadtchemiker der Schweiz* hat aus seiner Mitte eine interkantonale Giftkommission bestellt, welche die Aufgabe hat, neu in den Verkehr gelangende technische Gifte und insbesondere moderne Insektizide auf ihre Toxizität zu beurteilen und sie in eine einheitliche Giftliste einzureihen. D. W.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Aus dem Vorstand

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes hat in seiner Sitzung vom 9. Januar 1954 mit Befriedigung von der zu Jahresbeginn erfolgten Eröffnung des *Schweizerischen Chemiker-Registers* Kenntnis genommen. Unter anderem hat sich der Vorstand sodann mit der Frage der Revision des Schweizerischen Obligationenrechts betreffend die *Konkurrenzklausel* und den *Erfinderschutz* befaßt und die Angelegenheit zur weiteren Behandlung an die hierfür eingesetzte Spezialkommission gewiesen.

Neue Mitglieder

Barmann Emile, Dr., Direktor, Stadtgartenweg 10, Chur
Bichsel Heinz Friedr., Rest. Drei Könige, Gutenbergstr. 16, St. Gallen
Brennecke Ernst Dr., c/o Glanzit-Fabrik, Avenue des Alpes, Neuchâtel
Bruderer Hans, cand. chem., Schaffhauserstr. 234, Zürich 57
Bürgin Eugen Dr., Steigstr. 37, Schaffhausen
Caflisch Charles Dr., Freiestr. 21, Zürich 7/32
Fink Paul Dr., Axensteinstr. 27, St. Gallen
Häberling Hans, dipl. Ing.-Chem., Böndlerstr. 48, Kilchberg ZH
Hegnauer Ernst, dipl. Chemiker, Lerberstr. 17, Bern
Huber Kurt Dr., Benkenstr. 36, Basel
Keller Ernst Dr., Hegibachstr. 52, Zürich 7
Kocherhans Robert, dipl. Chemiker, Holderplatz 2, Winterthur
Kuster Werner Dr., Sandgrubenstr. 63, Basel
Martinelli Bruno, dipl. Ing.-Chem., Vadianstr. 44, St. Gallen
Pedolin Alex Dr., Im Oberen Boden 18, Arlesheim BL
Petrovitch Tasso Dr., Albanring 276, Basel
Schwemmer Martin, dipl. Ing.-Chem., Sonnenberg, Walzenhausen
Vodoz Charles Antoine Dr., 64, route de Florissant, Genève
von Wartburg Hans Rudolf Dr., Haggenhaldenstr. 41, St. Gallen

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Naturforschende Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 16. November 1953

H. HOPFF (Zürich), *Von der Naturfaser zur vollsynthetischen Faser*

Jahrtausende hindurch haben sich die Menschen ihre Kleidung aus natürlichen Faserstoffen des Pflanzen- und Tierreichs hergestellt. Typische Pflanzenfasern sind Flachs, Hanf, Nessel und die verschiedenen Baumwollarten. Von den tierischen Fasern sind hauptsächlich die Wolle und die Naturseide zu erwähnen, von denen letztere wegen ihres edlen Glanzes, ihrer hohen Zerreißfestigkeit, ihrer leichten Färbbarkeit und ihrer guten Trageigenschaften eine bevorzugte Stellung einnimmt. Weil sie nur schwer aus den Kokons der Seidenraupe zu gewinnen ist, war sie immer die teuerste Naturfaser, und daher hatten die ersten Versuche zur Herstellung von Kunstfasern zum Ziel, eine naturseidenähnliche Faser zu schaffen. Da man zu dieser Zeit aber noch keine wissenschaftlich begründete Vorstellung über den Aufbau der faserbildenden Substanzen hatte, lag es nahe, die Kunstseide auf *halbsynthetischem* Wege zu erzeugen.

Als Ausgangsmaterial dient Baumwolle oder Holz, deren Cellulose in eine lösliche Form gebracht wird und so versponnen werden kann. Hierzu gibt es zwei Wege. Cellulose ist in einer ammoniakalischen Kupferlösung unverändert löslich. Beim Auspressen der zähen Lösung durch feine Düsen in ein Säurebad erstarrt sie wieder zu dünnen Fäden von seidenähnlichem Glanz (Kupfer- bzw. Bembergseide). Ein anderer Weg besteht darin, daß man die Cellulose durch Behandeln mit Natronlauge in Alkalicellulose und diese durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in Cellulosexanthogenat überführt, welches in verdünnter Natronlauge löslich ist und in ein Säurebad versponnen werden kann. Dieses von den Engländern CROSS und BEVAN 1892 erfundene Verfahren liefert die Viscoseseide bzw. Zellwolle. Vor der vollständigen Verfestigung muß der Faden eine Verstreckung erfahren, die eine Parallellagerung der Fadenmoleküle bewirkt, welche für die hohe Festigkeit des Fadens verantwortlich ist.

Außer der Cellulose können auch tierische Ausgangsstoffe von Eiweißstruktur, wie das Casein der Milch, Fisch- oder Pflanzeneiweiß, für die Synthese von Faserstoffen herangezogen werden. Dabei wird das Eiweiß mit Hilfe von Laugen gelöst, in saure Bäder gesponnen und schließlich durch eine Nachbehandlung mit Formaldehyd «gehärtet» (Lanital, Ardil, Vicara).

Nachdem durch umfangreiche wissenschaftliche Forschungsarbeiten (H. STAUDINGER) das Bauprinzip der Faserstoffe bekannt war, konnte an den Aufbau *vollsynthetischer* Fasern herangegangen werden. Die Aufgabe bestand darin, kleine Moleküle durch geeignete Verkettung zu den fadenförmigen Makromolekülen zu vereinigen, auf welche die Faserbildung zurückzuführen ist. Hierzu stehen drei Methoden zur Verfügung; die Polymerisation, die Polykondensation und die Polyaddition.

Bei der *Polymerisations*reaktion werden ungesättigte kleine Moleküle durch Katalysatoren in einen aktiven Zustand versetzt, in dem sie sich miteinander vereinigen, wobei man durch geeignete Steuerung der Reaktion aus den gasförmigen oder flüssigen Ausgangsprodukten die faserbildenden Polymeren in Form von festen Stücken oder Pulver erhält, die aus geeigneten Lösungsmitteln naß oder trocken versponnen werden können.

Bei der *Polykondensation* werden die kleinen Moleküle der Ausgangsstoffe, die an ihren Enden reaktionsfähige Gruppen tragen, unter Abspaltung von Wasser zu den Makromolekülen vereinigt, wobei an der Verknüpfungsstelle charakteristische Brückenglieder gebildet werden, die sich längs der Fadenmoleküle ständig wiederholen.

Bei der *Polyaddition* werden die reaktionsfähigen Ausgangsstoffe ohne Austritt von Wasser unter Wanderung von Wasserstoffatomen direkt durch chemische Bindung zum Makromolekül vereinigt, wobei ebenfalls charakteristische Brückenglieder längs der Kette wiederkehren.

Unter den Polymerisationsprodukten sind die sogenannten Vinylverbindungen die wichtigsten. Sie können durch Anlagerung von Acetylen an Säuren leicht erhalten werden. Diese Reaktion erlaubt es, eine Reihe von ungesättigten Verbindungen herzustellen, die unter dem Einfluß von Katalysatoren in feste Polymerisate übergehen. Von diesen ist das aus Acetylen und Chlorwasserstoff herstellbare Vinylchlorid das bedeutendste. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, das nach verschiedenen Polymerisationsmethoden in ein weißes Pulver übergeht. Aus diesem konnte mit geeigneten Lösungsmitteln die erste vollsynthetische Faser, die PeCe-Faser hergestellt werden. Obwohl der Erweichungspunkt dieser Faser bei 90 °C liegt, wird sie infolge ihrer absoluten Beständigkeit gegen starke Säuren und Laugen und ihrer guten Wetter- und Verrottungsfestigkeit, die alle Naturfasern übertrifft, zur Herstellung von Filtertüchern, Fischernetzen usw. in großen Mengen verwendet.

Ein weiterer Ausgangsstoff für Kunstfasern ist das Acrylnitril, eine farblose Flüssigkeit, deren Polymerisationsprodukt ebenfalls eine hochwertige Faser liefert (Orlon).

In der Reihe der Polykondensationsprodukte haben die sogenannten Polyamide die größte technische Bedeutung. Sie liefern Fasern, die unter den Namen «Nylon», «Perlon», «Mirlon» und «Grilon» bereits allgemein bekannt sind. In ihrem Aufbau sind die Polyamide der Naturseide eng verwandt. Sie zeichnen sich durch ihre hohe Reißfestigkeit und Elastizität, ihre geringe Wasseraufnahme, leichte Färbbarkeit und gute Tragfähigkeit aus. Für ihre praktische Verarbeitung ist es wichtig, daß sie in geschmolzenem Zustand, also ohne Verwendung von Lösungsmitteln, versponnen werden können.

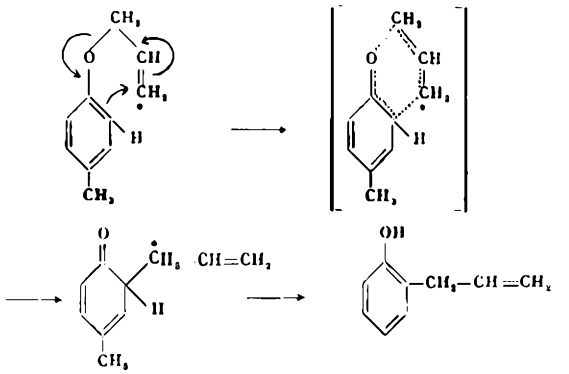
Nach den heutigen wissenschaftlichen Erkenntnissen kann man sagen, daß man prinzipiell aus jedem gradlinig gebauten, festen Polymerisations- und Polykondensationsprodukt durch geeignete Maßnahmen eine vollsynthetische Spinnfaser herstellen kann. Dadurch zeichnet sich die Linie für die Weiterentwicklung der Faserstoffchemie eindeutig ab. Die Zahl der möglichen Polymerisations- und Polykondensationsprodukte ist ungeheuer groß. Die bisher bekannten Vertreter stellen nur eine kleine Auswahl aus der Reihe der möglichen Grundstoffe dar, und es ist zu erwarten, daß dieses Gebiet noch einen enormen Aufschwung nehmen wird, wobei die Preisfrage natürlich im Vordergrund steht. D. W.

Chemische Gesellschaft, Zürich

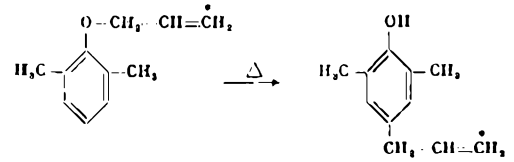
Sitzung vom 18. November 1953

II. SCHMID (Zürich), *Untersuchung der* CLAISEN-*Umlagerung mit radioaktivem Kohlenstoff*

Das Studium des Mechanismus von CLAISEN-Umlagerungen mit Arylallyläthern unter Verwendung der ^{14}C-Tracer-Technik hat bei der ortho-Umlagerung zu einer Bestätigung der bisherigen Auffassung geführt[1]. Kreuzversuche mit radioaktivem p-Tolyl-allyläther-$\gamma^{14}C$ und p-Acetylphenylallyläther gaben ein nicht radioaktives 2-Allyl-4-acetylphenol[2]. Das 2-Allyl-4-methylphenol enthielt die gesamte Radioaktivität im α-C-Atom des Allylrestes[2,3]. Diese thermische Umlagerung verläuft daher streng intramolekular und unter vollständiger Inversion des Allylrestes. Die ortho-Umlagerungen sind kinetisch erster Ordnung und haben negative Aktivierungsentropien[4]; sie lassen sich daher wie folgt formulieren:



Auch die thermische para-CLAISEN-Umlagerung vollzieht sich streng intramolekular, wie radioaktive Kreuzversuche gezeigt haben[5], aber im Gegensatz zur ortho-Umlagerung ohne jede Inversion[3,5]:



Bei der Umlagerung von 2,6-Diallylphenylallyläther, in dem ein C-Allylrest an einem α-Kohlenstoffatom signiert war, entstand ein 2,4,6-Triallylphenol mit 23 ± 0,8 % der Gesamtradioaktivität am γ-C-Atom des 4-ständigen Allylrestes[6]. Bei der Umsetzung tritt daher ein Zwischenprodukt (Z) auf, in dem die 3-Allylgruppen gleichwertig geworden sind. Es ist kürzlich gelungen, ein derartiges Zwischenprodukt bei der Umlagerung

[1] Vgl. die Zusammenfassungen von D.S. TARBELL, Chem. Rev. *27*, 495 (1940), Org. Reactions *2*, 1 (1944).

[2] H. SCHMID und K. SCHMID, Helv. m. Acta *35*, 1879 (1952).

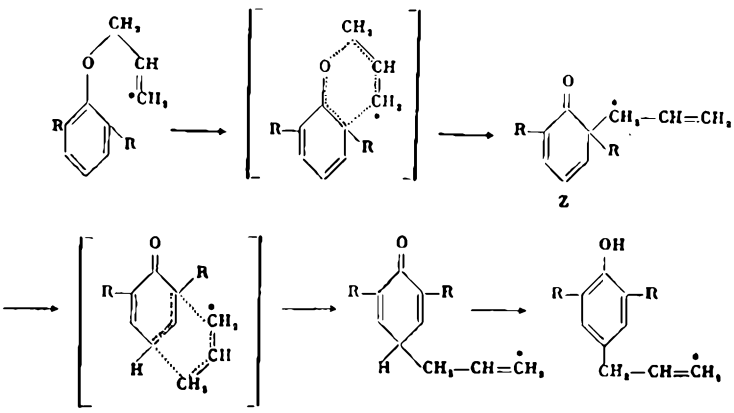
[3] J.P. RYAN und P.R.O'CONNOR, J Amer. Chem. Soc. *74*, 5866 (1952).

[4] J.F. KINCAID und D.S. TARBELL, J. Amer. Chem. Soc. *61*, 3085 (1939).

[5] H. SCHMID und K. SCHMID, Helv. Chim. Acta 489 (1953).

[6] K. SCHMID, W. HAEGELE und H. SCHMID, Experientia 9 (1953), im Druck.

von 2,6-Dimethylphenyl-allyläther in 6,5prozentiger Ausbeute als Dienaddukt abzufangen[7]. Die thermische para-CLAISEN-Umlagerung läßt sich daher wie folgt formulieren:



Die erste Stufe ist der ortho-CLAISEN-Umlagerung, die zweite der COPEschen Umlagerung verwandt.

Aus der Verfolgung der Radioaktivitätsverteilung ergab sich ferner, daß die ortho-Umlagerung von 2-Allyl-phenyl-allyläther in 2,6-Diallylphenol zu 10–13 % von einer para-Umlagerung zu 2,4-Diallylphenol begleitet ist.

Die para-CLAISEN-Umlagerung läßt sich – in allerdings schlechten Ausbeuten – auch durch Belichten mit UV-Licht erzwingen[8]. Dabei treten mesomere Allylradikale als Zwischenprodukte auf, da aus 2,6-Dimethyl-phenyl-allyläther-γ^{14}C ein 2,6-Dimethyl-4-allylphenol entstand, in dem das α- und γ-C-Atom der Allylgruppe ungefähr gleich stark radioaktiv sind[9].

Autoreferat

[7] H. CONROY und R. A. FIRESTONE, J. Amer. Chem. Soc. *75*, 2530 (1953).

[8] M. S. KHARASCH, G. STAMPA und W. NUDENBERG, Science *116*, 305 (1952).

[9] K. SCHMID und H. SCHMID, Helv. Chim. Acta *36*, 687 (1953)

Berner Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 19. November 1953

CH. WUNDERLY (Zürich), *Über neue Ergebnisse mit Papierelektrophorese*

Schon öfter hat die klinische Chemie Anwendung gemacht von physikalisch-chemischen Methoden, bevor noch deren Grundlagen genau abgeklärt oder die Chemiker ihrerseits mit der Methode Erfahrungen gesammelt hatten. Nachdem LONGSWORTH (1939) den Wert der TISELIUS-Elektrophorese für die Untersuchung der Serumproteine aufgezeigt hatte, blieben die Körpersäfte (Serum, Liquor, Ergüsse, Ödemflüssigkeit) während langen Jahren das einzige Untersuchungsobjekt. Ähnlich ging es mit der Papierchromatographie, wo DENT bereits 1946 über die qualitative Charakterisierung freier Aminosäuren im Urin berichtete. Auch bei der Papierelektrophorese, wie sie von DURRUM (1950) erstmals angewendet wurde, bildeten Blutsera das erste Untersuchungsmaterial. Mit Beginn 1952 zeichnet sich jedoch für diese überraschend einfache Methode eine erfreuliche Breitenentwicklung ab in ihrer Anwendung. Neben ausgedehnten klinisch-chemischen Untersuchungen sind insbesondere Fermentchemie, Toxikologie und Pharmakologie daran beteiligt, während vorläufig Anwendungen im anorganischen Bereich nicht über erste Versuche hinausgekommen sind. Es ergab sich, daß nicht nur Proteine (nach ihrer Auftrennung auf dem Papier) spezifisch angefärbt werden können, sondern auch weitere chemische Stoffklassen, wie Lipoide und Kohlehydrate. Für ihre Charakterisierung bietet der reiche Erfahrungsschatz der Histologen und Pathologen wertvolle Anregungen. Gleich wie der Gewebeschnitt oder das Ausstrichpräparat auf dem Objektträgerglas, färbt man heute die trockenen Papierstreifen nach getätigter Elektrophorese. Es wird an Beispielen gezeigt, wie die proteingebundenen Lipoide und Kohlehydrate des Serums analog wie das Protein spezifisch gefärbt werden können. Diese gleichzeitige Bestimmung von drei Stoffarten, über deren Färbevorschriften wir in Chimia *7*, 150 (1953) berichtet haben, nennen wir die Trisfärbung[1]. Beispiele aus einzelnen Krankheitsgebieten ergeben erhebliche Unterschiede, doch braucht es noch viel systematische Arbeit, bis das jeweils Charakteristische feststeht und sinnvoll angewendet werden kann für Diagnose und Prognose.

Wird für die Elektrophorese eine dicke Papiersorte, wie etwa Munktell Nr. 350, verwendet und eine höhere Spannung angelegt, dann können auch präparative Trennungen durchgeführt werden; so gelingt es in einem Arbeitsgang, 60–80 mg Serumprotein in seine Fraktionen zu zerlegen, somit Mengen, die groß genug sind, um damit Messungen der Ultraviolettabsorption, Fluoreszenz oder präzipitierenden Wirkung vorzunehmen. Nachdem Dr. A. HÄSSIG (Bern) das Antiserum hergestellt hatte, war es auf diesem Wege möglich, den Gehalt an Makroglobulin innerhalb der Globulinfraktionen des Serums zu lokalisieren.

Als Mikromethode gelingt es mit der Papierelektrophorese, auch Untersuchungsobjekte der Genetik, nämlich larvale Blutproteine der Dipterenlarven, zu untersuchen[2]. Freilich mußten bis zu 400 verpuppungsreife Larven für eine Elektrophorese präpariert werden, um genügend Hämolymphe zu gewinnen. Der Vergleich der Proteinzusammensetzung von *Drosophila hydei* sowie der entsprechenden Mutante mit homozygotem Lethalfaktor zeigen signifikante Unterschiede. Die Beobachtung der Wanderung der larvalen Blutproteine im *p*H-Bereich von 8,8 bis 6,2 zeigt deren Umladung bei *p*H 6,9 und ermöglicht auf diese Weise die Bestimmung des isoelektrischen Punktes. Diese Beispiele mögen die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der neuen Papiermethode dartun.

Autoreferat

[1] CH. WUNDERLY und S. PILLER, Klin. Wschr. (im Druck).

[2] CH. WUNDERLY und H. GLOOR, Protoplasma XLII [3], 273 (1953).

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

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. – Die Steroide bilden heute eine der bestuntersuchten Klassen organischer Verbindungen. Manche ihrer Repräsentanten sind Hormone, Stoffwechselprodukte, zeigen beträchtliche physiologische Wirksamkeit und beanspruchen deshalb außer dem Interesse des Chemikers auch die Aufmerksamkeit des Mediziners, Endokrinologen und Krebsforschers. Zu den leistungsfähigsten Hilfsmitteln der Identifizierung und Konstitutionsermittlung der Steroide gehört heute die Infrarotspektroskopie. – Das Erscheinen des vorliegenden Atlasses der Infrarotspektren von über 300 Steroiden füllt daher eine empfindliche Lücke aus und ist um so mehr zu begrüßen, als die Autoren einen maßgebenden Anteil an der Schaffung der heutigen empirischen Kenntnisse

des Zusammenhangs von Infrarotspektrum und Konstitution, speziell von Steroid-Ketonen und -Alkoholen, haben. Die Einleitung des Buches umfaßt neben einer kurzen Beschreibung der experimentellen Technik und der Anordnung der Spektren im Atlas auch eine wertvolle Anleitung für die praktische Handhabung von Infrarotspektren zur Bestimmung der Struktur von Steroiden. Dem Spektrenatlas liegen einheitliche, genau beschriebene Versuchsbedingungen zugrunde. Die für die diagnostische Verwendung wichtigen Spektralgebiete sind besonders hervorgehoben, ausgezeichnet dargestellt und enthalten u. a. zahlreiche für den Analytiker interessante Informationen. – Der Gebrauch dieses Werkes wird sich wohl für die interessierten Fachgebiete in Chemie und Medizin bald als unentbehrlich erweisen. Es ist nur zu hoffen, daß der Atlas seiner praktischen Bedeutung gemäß noch erweitert werden wird. H. H. GÜNTHARD

Neuvième Conseil de Chimie Solvay: *Les protéines*. Rapports et Discussions. 350 pages. R. Stoops, éditeur, Bruxelles 1953. – Die in dreijährigem Zyklus vom «Institut International de Chimie Solvay» in Bruxelles organisierten Kongresse (Conseils de Chimie Solvay) haben längst Weltgeltung erlangt. Die jüngste Tagung (9e Conseil, 6. bis 14. April 1953) war den neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der Eiweißforschung gewidmet; der vorliegende Band enthält auf 330 Seiten die Vorträge der neun geladenen Referenten und eine gekürzte Wiedergabe von zahlreichen, zum Teil sehr interessanten Diskussionsbeiträgen aus der Reihe der Kongreßteilnehmer. Die Hauptreferate behandeln folgende Themen: Molekulargewicht (K. O. PEDERSEN), Konfiguration von Polypeptidketten in Proteinen (L. PAULING), Röntgenstrahlanalyse (L. BRAGG), Chemische Konstitution von Proteinen (A. C. CHIBNALL), Elektrophorese, Chromatographie und verwandte physikalische Methoden in der zukünftigen Eiweißforschung (R. L. M. SYNGE), Fraktionierung und Reinigung von Proteinen (V. DESREUX und F. FREDERICQ), Denaturierung (M. L. ANSON), Enzymatischer Abbau von Proteinen (K. LINDERSTRØM-LANG), Beziehung zwischen prosthetischer Gruppe und Proteinen (H. THEORELL). Die in englischer und französischer Sprache dargebotenen Ausführungen richten sich naturgemäß nicht an den Anfänger, sondern an eine Leserschaft, die mit den Grundzügen der Eiweißchemie einigermaßen vertraut ist. Organisch-chemische, biochemische, physikochemische, stereochemische und kristallographische Gesichtspunkte kommen von der praktischen wie theoretischen Seite zur Sprache und vermitteln zusammen ein wohlabgewogenes Bild über den Stand, die Methoden und Entwicklungstendenzen in der Eiweißforschung. Es wird damit auf knappem Raum ein Überblick gewonnen, wie er anderswo kaum zu finden ist. Der leicht lesbare Text wird durch zahlreiche Literaturzitate bereichert, die demjenigen, welcher tiefer und kritischer in die Materie eindringen möchte, direkten Zugang zur Originalliteratur ermöglichen. Der Rezensent möchte das vorliegende Buch in seiner Bibliothek auf keinen Fall mehr missen. M. BRENNER

A Manual for the Organic Chemistry Laboratory. Von L. C. ANDERSON und W. E. BACHMANN. XVI + 164 Seiten. John Wiley, New York 1953. Geheftet $ 2.75. – Dieses Buch ist eine Einführung in die Praxis des organischen Chemikers, wie das in mehreren europäischen Sprachen erschienene, schon lang bewährte Buch von GATTERMANN-WIELAND. Bedeutend weniger umfangreich als letzteres und mehr schulmäßig gestaltet, enthält das neue Werk die Beschreibung von 55 organischen Präparaten, die aus der traditionellen Auswahl genommen sind. Der Text ist klar und sehr instruktiv, und am Schluß jeder Beschreibung sind, in Anlehnung an die ausgezeichnete Methode der *Organic Syntheses* praktische Bemerkungen angebracht, die großen pädagogischen Wert besitzen. Das Buch eignet sich also als Einleitung sehr gut: für den Chemiestudierenden sollte aber der Stoffumfang erweitert werden, da mehrere Methoden, die im «Gattermann-Wieland» beschrieben sind und die u. E. in diese Stufe der Ausbildung gehören, wegen der kürzeren Fassung im vorliegenden Werk nicht beschrieben sind (z. B. Diazomethan, Phenyl-lithium, Clemmensen, katalytische Hydrierung, Oxydation mit Selendioxyd, Darstellung von Naturstoffen u. a. m.). Zahlreiche Abbildungen von Apparaturen, mehrere Diagramme, die bereits erwähnten praktische Bemerkungen und die theoretischen Erklärungen erhöhen den Wert des vorliegenden Buches, das auch eine verheißungsvolle Anregung darstellt. E. GIOVANNINI

Gegenstromverteilung. Von H. M. RAUEN und W. STAMM. VII + 81 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1953. Geheftet DM 12.80. – Die als VI. Band der *Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis* erschienene kurze Monographie orientiert über die in den letzten Jahren in den USA entwickelte Methode der *countercurrent distribution*, welche für Stofftrennungen bereits vielfache Anwendung gefunden hat. Nach Behandlung der theoretischen Grundlagen der Methode beschreiben die Verfasser zahlreiche praktische Beispiele aus der analytischen und organischen Chemie und insbesondere aus der Chemie der Naturstoffe. A. BIELER

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-Göttingen-Heidelberg 1953. Broschiert DM 19.60. – Der erste Vortrag (K. LANG) befaßt sich mit der Biologie der Enzyme, dem Enzymgehalt der Zellen, ihrer Biosynthese und dem Stoffwechsel der Fermente. Man schätzt, daß eine Leberzelle 1000–10000 Enzyme enthält. Das Fermentprotein, das fast das ganze Nichtstrukturprotein der Zelle ausmacht, wird rasch umgesetzt. Ein weiteres Referat (TH. BÜCHER) über Proteine als Träger der Fermentwirkung zeigt, daß die Enzymwirkung stets an Protein gebunden ist. Sie beruht auf verschiedenen Prinzipien. Am besten belegt ist die Wirkung der Enzyme als Zwischenstoff. Andere Wirkungsweisen beruhen auf sterischer Ordnung oder der Deformation des Reaktionspartners. An den Fermentreaktionen sind oft niedermolekulare, proteinfremde Hilfsstoffe (Co-Fermente) beteiligt, welchen die Funktion eines Überträgers zukommt. Die strukturgebundenen Enzyme, im besondern diejenigen der Mitochondrien, sind Gegenstand eines weitern Vortrages (E. C. SLATER). Diese Fermente lassen sich nicht einzeln isolieren. Ihre Wirkungen können nur gesamthaft an unbeschädigten Mitochondrien studiert werden. – Die weiteren Vorträge berichten über Fermentketten (H. HOLZER), die Steuerung des Stoffwechsels und über Antagonismen und Konkurrenzen um den Platz am Ferment (J. KÜHNAU). Die letzten Referate befassen sich mit den speziellen Fermentsystemen, der Verdauungsendopeptidasen. (P. DESNUELLE, M. ROVERY), Alkoholdehydrogenasen (R. BONNICHSEN) und Carbohydrasen (K. WALLENFELS). – Der Bericht setzt Kenntnisse in der Fermentchemie voraus. Er vermittelt einen zusammenfassenden Überblick über den heutigen Stand der Fermentchemie, aus dem sich allgemeine Prinzipien abzuzeichnen beginnen. P. v. TAVEL

Die Welt der ungewohnten Dimensionen. Von A. HILDESHEIMER. 368 Seiten. Verlag Sijthoff, Leiden 1953. Gebunden hfl. 17.90. – Die Entwicklung der modernen Physik hat sowohl für die uns umgebende äußere Welt, die Welt der Technik, als auch für alle Fragen der Erkenntniskritik und der Philosophie einen so tiefgreifenden Wandel herbeigeführt, daß sich auch bei Nichtphysikern immer mehr der Wunsch regt, mit dieser neuartigen Gedankenwelt bekanntzuwerden. Für diesen nicht physikalisch vorgebildeten, wohl aber interessierten Laien ist das Buch von HILDESHEIMER, zu dem W. HEISENBERG ein Vorwort beigesteuert hat, bestimmt. Auf breiter Grundlage aufbauend, über Erkenntnistheorie, klassische Mechanik, Materiebegriff, kausale und statistische Gesetzmäßig-

keit wird der Leser fast ohne Formel in die moderne Theorie des Makrokosmos – die spezielle und allgemeine Relativitätstheorie – eingeführt. Es folgt die Darstellung der Quantentheorie und der Wellenmechanik, wobei allerdings die Natur der chemischen Bindung und der Wertigkeit sowie die Deutung des periodischen Systems der Elemente nur kurz gestreift wird. – HILDESHEIMER versucht all diese der uns umgebenden Erscheinungswelt so fern liegenden Gedankengänge durch anschauliche Gleichnisse dem Leser verständlich zu machen. Natürlich hinkt mancher dieser Vergleiche, und dem Referenten mag es auch scheinen, als wäre es an manchen Stellen günstiger gewesen, statt vieler Vergleiche *einen*, aber einen möglichst treffenden, anzuführen. Auch war es im Hinblick auf die erstrebte, leichte Verständlichkeit nicht immer möglich, alle Tatsachen ganz exakt auszudrücken. Im ganzen ist aber die Darstellung gut geglückt, und das Buch kann besonders dem philosophisch interessierten Laien sehr empfohlen werden. P. GRASSMANN

Aktive Kohle und ihre industrielle Verwendung. 3. Auflage. Von G. BAILLEUL, K. BRATZLER, W. HERBERT und W. VOLLMER. 143 Seiten. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1953. Geheftet DM 18.—, gebunden DM 19.60. – Seit dem Erscheinen der 2. Auflage des Werks im Jahre 1937 haben auf dem Gebiet der Aktivkohle verschiedene Entwicklungen stattgefunden, welche nun in dieser umgearbeiteten und erweiterten Auflage berücksichtigt worden sind. Die kurze Monographie ist vor allem für den Praktiker bestimmt und geht auf Herstellung und Eigenschaften der Aktivkohle nur kurz ein. Der Hauptteil behandelt die mannigfache industrielle Verwendung der Aktivkohle, wobei immer noch der Gewinnung und Wiedergewinnung von Dämpfen die größte Bedeutung zukommt. Als weitere Anwendungsgebiete werden die seit langem bekannte Entfärbung von Flüssigkeiten, ferner solche neueren Datums, wie die Gaszerlegung mit Aktivkohle, ihre Verwendung zur Gaszerlegung und in Luftsauerstoffbatterien, behandelt. Auch die für die praktische Anwendung der Aktivkohle wichtigen Prüfmethoden werden berücksichtigt.
A. BIELER

Kolloidchemisches Praktikum. Von E. SAUER. 2. Auflage. XII + 122 Seiten. Verlag für angewandte Wissenschaften, Wiesbaden 1953. Gebunden DM 9.80. – Das Buch soll dem Studierenden als erste Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie dienen. Der Stoff wird in Form von Versuchen dargeboten. Der Hauptteil des jetzt in der zweiten Auflage erschienenen «Praktikums» befaßt sich wiederum mit den kolloiden Lösungen und den Aerosolen (Darstellung – Mechanische Eigenschaften – Optische Erscheinungen – Elektrische Eigenschaften – Grenzflächenwirkungen – Gele und Gallerten – Dispersoidanalyse – Chemische Reaktionen). Neuhinzugekommen ist ein Abschnitt über Papierchromatographie. Neben den kolloiden Lösungen und Aerosolen werden in der Neuauflage jetzt auch die festen Kolloidsysteme erwähnt. Diese letztere Darstellung ist etwas knapp bemessen. – Jedem Abschnitt ist eine kurze Abhandlung der theoretischen Grundlagen vorangestellt. Anordnung und Wahl der Praktikumsaufgaben verdienen volle Anerkennung. Als Nachteil wird empfunden, daß die aus der ersten Auflage (1935) übernommenen Literaturhinweise nicht durch neue ergänzt worden sind. Das *Kolloidchemische Praktikum* würde damit seinen Zweck noch besser erfüllen können. H. AMMANN

Electroanalytical Chemistry. Von J. J. LINGANE. IX + 448 Seiten. Verlag Interscience, New York 1953. Gebunden $ 8.50. – Mit dem vorliegenden Werke wird der Autor dem Bedürfnis nach einer zusammenfassenden Darstellung moderner elektroanalytischer Methoden gerecht. Da diese physikalisch-chemischen Analysenmethoden in der Praxis immer stärker Eingang finden, ist die Monographie von J. J. LINGANE heute besonders wertvoll. – Nach einer knapp gefaßten Einleitung über die klassische Meßmethodik der EMK und ihre Interpretation für galvanische Zellen führt uns der Autor kurz das Gebiet der elektrometrischen *p*H-Messung und potentiometrischen Säure-Basen-Titrationen in moderner Fassung an. Durch geschickte Auswahl der wichtigsten Beispiele wird der Leser auch in die potentiometrischen Fällungs- und Redoxtitrationen eingeführt. J. J. LINGANE hat sich besondere Verdienste um die automatische potentiometrische Titration erworben, deren Methodik und Literatur er im vorliegenden Buche zusammenfassend darstellt. Ein weiterer Abschnitt deutet kurz die konduktometrische Analyse an. – Das Hauptgewicht legt der Autor auf das Gebiet der Elektrolyse. Das Prinzip der Elektrolyse mit kontrolliertem Elektrodenpotential wurde in den letzten Jahren besonders von amerikanischer Seite eingehend bearbeitet und mit elektronischen Geräten eine moderne Analysenmethodik entwickelt. Die einzelnen Verfahren und Schaltungen hat J. J. LINGANE sehr ausführlich dargestellt. – In der elektrogravimetrischen Analyse sind diese Verfahren bei der Legierungsanalyse von großer Bedeutung. Anhand einer Auswahl von Beispielen wird der Leser mit der praktischen Ausführung bekannt gemacht. Besonders günstig sind Trennungen eines Hauptbestandteiles von Spurenelementen, wo Pt-Elektrode bzw. Quecksilberelektrode verwendet werden. Zum Schluß schildert J. J. LINGANE die coulometrische Analyse, auf deren Anwendung eine ganze Reihe interessanter Probleme harren. – Das vorliegende Buch kann dem physikalisch-chemisch tätigen Analytiker bestens empfohlen werden. Der Stoff ist in knapper Form dargestellt. Die neueste Literatur ist sehr vollständig angeführt. O. GÜBELI

Vom Schmutz und vom Waschen. Von H. REUMUTH. 122 Seiten. Econ-Verlag, Düsseldorf, 1954. Gebunden Fr. 13.50. – Die Monographie stellt das theoretische und praktische Gebiet des Waschens mikrophotographisch dar. Die von REUMUTH in vielen Jahren entwickelten Verfahren der Mikrophotographie und vor allem die neue Methodik des Meßbildes bringt einen dynamischen Zug in dieses Buch, das die mikroskopischen Einzelerscheinungen kolloid-chemischer und physikalischer Vorgänge lebendig veranschaulicht. 98 Abbildungen, von denen die meisten aus Bildstreifen bestehen, zeigen die Arten des Schmutzes, die Bindungen an Textilfasern, die Wirkungen waschaktiver Substanzen, wie Benetzung-, Umnetzung-, Emulgier- und Dispergiervorgang, während die 225 Literaturzitate das einschlägige Schrifttum bis in die neueste Zeit dokumentieren. Besonders ist dieses Werk aber den Gewerbe-, Fach- und Hochschulen zur Berücksichtigung im Unterricht über das meist sehr vernachlässigte Thema der Waschmittel zu empfehlen, da es wie kein anderes Interesse und Verständnis des Lernenden erweckt.

Adreßbuch deutscher Chemiker 1953/54. Gemeinsam herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker und vom Verlag Chemie, Weinheim 1953. 448 Seiten. Broschiert DM 11.–, Halbleinen DM 12.80. – An der bewährten Einteilung in ein alphabetisches Namenregister mit voller Anschrift und ein Ortsverzeichnis, das für jeden Ort die Namen der dort wohnenden Chemiker angibt, wurde in dem vorliegenden Adreßbuch festgehalten. Geburtsdatum und Geburtsort sind angegeben, soweit die Aufnahme nicht auf Wunsch unterblieb.

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Lehrbuch der organischen Chemie. Von P. KARRER. 12., verbesserte Auflage. XX + 949 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954. Gebunden DM 59.70.

Moderne Rezeptur für Ordination und Praxis. 2., erweiterte Auflage. Von R. ZWIEAUER und J. BURES. VII + 379 Seiten. Verlag Wilhelm Maudrich, Wien 1954. Gebunden Fr. 13.–.

Analyse der Metalle. Zweiter Band: Betriebsanalysen. Erster und zweiter Teil. Herausgegeben vom Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e.V. Erster Teil: XI + 716 Seiten. Zweiter Teil: IV + 706 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1953. Gebunden DM 114.–.

Theoretische Chemie. 3., umgearbeitete Auflage. Von K. L. Wolf. XII + 742 Seiten. Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1954. Gebunden DM 38.–.

Nuclear Moments. Von N. F. Ramsey. X + 169 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden $ 5.–.

Moderne Galvanotechnik. Von W. Machu. 570 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 35.80.

Kurzes Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. 4., verbesserte Auflage. Von K. Bodendorf. VII + 482 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1954. Gebunden DM 31.50.

Planen und Auswerten von Versuchen. Band 13 der Reihe der experimentellen Chemie. Von A. Linder. 182 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel 1953. Gebunden Fr. 21.–.

Introduction to Chemistry. Von R. T. Sanderson. X + 542 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 5.50.

Detergency Evaluation and Testing. Von J. C. Harris. X + 210 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 3.75.

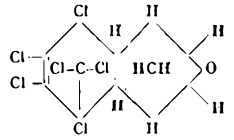
Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schädlingsbekämpfungsmittel

1. Halogenhaltige Mittel

Arvey Corporation, Chicago:

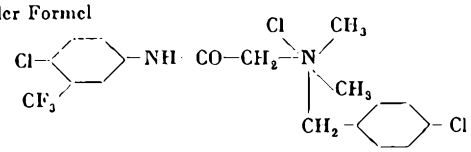
290803 (P 47 und 48). 6,7-Epoxyhexachlortetracyclododecen der Formel:



Durch Oxydation von Hexachlortetracyclododecadien mit einer Perverbindung, z. B. Wasserstoffperoxyd. Gegen Hausfliegen, Küchenschaben usw.

Variapat AG., Basel:

292326 (50) Trifluormethylgruppenhaltige Ammoniumverbindung. Durch Umsetzung von Chloraceto-3-trifluormethyl-4-chloranilid mit Dimethylamin und Überführung des erhaltenen Dimethylaminoessigsäure-3-trifluormethyl-4-chloranilids in die quaternäre Verbindung der Formel



Zum Schutz von Textilmaterialien, Leder, Pelzwerk usw. gegen Mottenraupen, Teppichkäferlarven usw.

Société Micheltox, Tanger:

290186 (P 50). Herstellung von Dichlordiphenyltrichloräthan. Man setzt Chloral mit Monochlorbenzol in Gegenwart von 100prozentiger Schwefelsäure um, unterbricht die Reaktion vor der vollständigen Umsetzung des Chlorals, extrahiert dann das gebildete Dichlordiphenyltrichloräthan und gewinnt das nicht umgesetzte Chloral zurück.

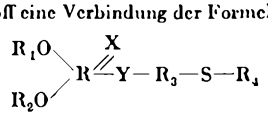
Imperial Chemical Industries Limited, London:

290187 (P 50). Herstellung von Hexachlorcyclohexan mit einem Gehalt an Gamma-Isomer von wenigstens 20 Gewichtsprozent. Man führt Chlor in ein Gemisch von Benzol und einem aromatischen, teilweise chlorierten Kohlenwasserstoff ein bei einer Temperatur zwischen 0 und —50 °C in Gegenwart von aktinischem Licht.

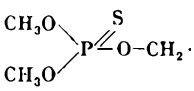
2. Phosphorhaltige Mittel

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

291994 (P 49). Verfahren zur Schädlingsbekämpfung. Man verwendet als Wirkstoff eine Verbindung der Formel



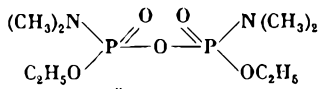
in der X und Y Sauerstoff oder Schwefel, R_1 und R_2 Alkylreste, R_3 einen aliphatischen Rest und R_4 einen beliebigen organischen Rest bedeuten. Beispiel einer solchen Verbindung:



Besonders gegen Blattläuse wirksam.

Pest Control Limited, Bourn (Großbritannien):

292710 (P 49). Herstellung des Anhydrids der O-Äthyl-dimethylamino-phosphonsäure der Formel:



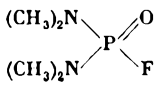
Durch Umsetzung von 2 Mol Äthyl-dimethylaminochlorophosphonat mit 1 Mol Wasser in Gegenwart eines tertiären Amins.

289916 (P 49). Insektizide Mischung, enthaltend eine phosphorhaltige organische Verbindung, die eine Isopropylaminogruppe an ein Phosphoratom gebunden aufweist.

3. Halogen- und phosphorhaltige Mittel

Pest Control Limited, Bourn (Großbritannien):

291751 (P 49). Herstellung von Bis-dimethylamino-fluoro-phosphinoxyd der Formel



Durch Umsetzung des Oxyds des Bis-dimethylamino-chloro-phosphins mit dem Fluorhydrat einer tertiären Base.

292712 (P 50). Herstellung von Bis-isopropylamin-fluorophosphinoxyd. Man mischt Isopropylamin mit Phosphoroxychlorid in Gegenwart eines inerten wasserfreien organischen Lösungsmittels und behandelt das erhaltene Produkt mit einer Lösung eines organischen Fluorids.

4. Andere Mittel

Isotope Developments Limited, London:

291995 (51). Insektizide Mischung, enthaltend ein beständiges organisches Insektizid und eine radioaktive Verbindung, z. B. radioaktives Natriumarseniat.

National Distillers Products Corporation, New York:

289914 (P 49). Herstellung des insektizid wirkenden Chrysanthemummonocarbonsäureesters des 2-Allyl-4-oxy-3-methylcyclopenten-(2)-on-(1). Man setzt Methylglyoxal mit einem Alkalimetallsalz der 2-Oxo-hexen-(5)-carbonsäure-(1) um, unterwirft das so gebildete 3-Oxy-nonen-(8)-dion-(2,5) einer Cyclisierung, um 2 Allyl-4-oxy-3-methyl-cyclopenten-(2)-on-(1) zu bilden, und verestert die Hydroxylgruppe der letzteren Verbindung durch Reaktion mit Chrysanthemummonocarbonsäure.

Rex Research Corporation, Toledo (USA):

290801 (P 49). Insektizide Mischung, enthaltend Pyrethrine und ein synergetisch wirkendes Kondensationsprodukt aus einem Mol Safrol oder Isosafrol, einem Mol eines Alkohols der allgemeinen Formel $RO(CH_2CH_2O)_nH$, in welcher R einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n 1 oder 2 ist, und 2 Mol Formaldehyd.

Koninklijke Industrieele Maatschappij voorheen Noury & van der Lande N. V., Deventer (Niederlande):

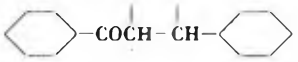
289915 (P 49 und 50). Man stellt ein flüssiges Gemisch her, das die wirksame Substanz (z. B. Benzolhexachlorid) und einen hochmolekularen, bei Zimmertemperatur festen Stoff, der einen niedrigeren Dampfdruck als die wirksame Substanz aufweist (z. B. ein Kunstharz), führt das Gemisch in festen Zustand über und zerkleinert es.

Textilveredlung

1. Optische Bleichmittel

Ilford Limited, Ilford (Großbritannien):

293111 (50). 1-(p-Sulfophenyl)-3,5-diphenyl-pyrazolin. Durch Kondensation einer den Rest



abgehenden Verbindung mit Phenylhydrazin-p-sulfonsäure.

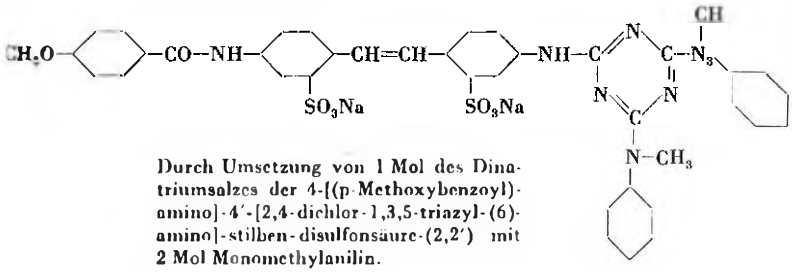
American Cyanamid Company, New York:

291481 (P 48). Dinatriumsalz der 4,4'-Di(o-äthoxybenzoylamino)-stilben-2,2'-disulfonsäure. Durch Umsetzung des Dinatriumsalzes der 4,4'-Diaminostilbendisulfonsäure mit einem o-Äthoxybenzoylhalogenid.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

293678 (51). Dinatriumsalz der 4,4'-Bis-[2-äthylamino-4-anilino-1,3,5-triazyl-(6)-amino]-stilben-disulfonsäure-(2,2'). Durch Umsetzung von 1 Mol des Dinatriumsalzes der 4,4'-Bis-[2-äthylamino-4-chlor-1,3,5-triazyl-(6)-amino]-stilben-disulfonsäure- (2,2') mit 2 Mol Anilin.

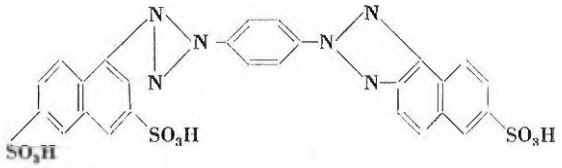
291791 (49). Dinatriumsalz der 4-[(p-Methoxy-benzoyl)-amino]-4'-[2,4-(methylanilido)-1,3,5-triazyl-(6)-amino]-stilbendisulfonsäure-(2,2') der Formel



Durch Umsetzung von 1 Mol des Dinatriumsalzes der 4-[(p-Methoxybenzoyl)-amino]-4'-[2,4-dichlor-1,3,5-triazyl-(6)-amino]-stilben-disulfonsäure-(2,2') mit 2 Mol Monomethylanilin.

The Clayton Aniline Company Ltd., Clayton (Großbritannien):

293677 (51). Natriumsalz des 1-[3',6'-Disulfonaphtho-1',2':4,5-triazolyl-(2)-4-[6'-sulfonaphtho-1',2':4,5-triazolyl-(2)]-benzols der Formel



Man kuppelt diazotiertes Monoacetyl-p-phenylendiamin mit 2 Mol 2-Aminonaphthalin-disulfonsäure-(3,6), verseift die Acetylgruppe, diazotiert die entstandene Aminogruppe, kuppelt mit 2-Aminonaphthalinsulfonsäure-(6) und bildet durch Oxydation die zwei Thiazolringe.

2. Andere Mittel

Borax Consolidated Limited, London:

293410 (P 49). Herstellung eines peroxydiertes Natriumborat enthaltenden Produktes, das Alkalien zu neutralisieren vermag. Man vermischt ein Natriumborat mit Borsäure und Wasserstoffperoxyd, um ein Gemisch zu erzeugen, in dem nach dem Eindampfen zur Trockene das Molverhältnis von $Na_2O:B_2O_3$ kleiner als 0,5 und das Mol-Atomverhältnis von aktivem Sauerstoff (berechnet als H_2O_2) zu Natrium größer als 0,5 sind.

Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Paris:

289967 (P 49). Bleichmittel, insbesondere für Textilien, enthaltend ein Alkali- oder Erdalkalichlorit und eine Fluorverbindung.

Farbwerke Höchst Aktiengesellschaft, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

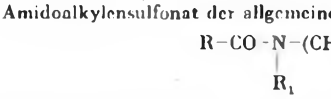
293680 (P 50). Haltbares Hilfsmittel für die Bleiche mit wäßrigen Lösungen von Chloriten oder Chlordioxyd, enthaltend Salze der Säuren der Stickstoffoxyde (z.B. $NaNO_3$) und Salze von oberflächenaktiven Säuren, die einen hochmolekularen Rest enthalten, dessen Kohlenstoffkette durch eine Carbonsäurederivatgruppe unterbrochen ist.

Société Rhodiaceta, Paris:

293080 (P 51). Beständiges Bad für Appreturzwecke, enthaltend Gelatine und ein Salz aus einer sauerstoffhaltigen Säure und einer organischen Base mit mindestens einer Hydroxylgruppe.

Unilever Limited, Port Sunlight (Großbritannien):

293079 (P 50). Waschmittel, enthaltend ein Alkylarylsulfonat, ein Amidoalkylensulfonat der allgemeinen Formel



wobei R einen Alkylrest, R_1 einen einwertigen Rest, n eine ganze Zahl von 1–5 und A ein einwertiges anorganisches Kation bedeutet, und ferner Alkalisalze solcher Phosphorsäuren, die weniger Wasser als Orthophosphorsäure, aber mehr als Metaphosphorsäure enthalten.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft «In Auflösung»), Ludwigshafen am Rhein (Deutschland):

290252 (P 49). Präparat zum Appretieren von Textilien, bestehend aus einem Gemisch von Kolloiden, welche acylierbare Gruppen enthalten, mit aminoplastbildenden Methylolverbindungen und Salzen hochmolekularer Basen.

J.R. Geigy AG., Basel:

291482 (50) und **292051** (50). β,β'-Diaminodiäthyläther-N,N'-tetraessigsäure, weißes Pulver, das geeignet ist, die Härtebildner des Wassers in komplexer Bindung zu halten. Durch Umsetzung von 1 Mol β,β'-Diamino-diäthyläther mit 4 Mol einer Halogenessigsäure oder durch Verseifung von β,β'-Diamino-diäthyläther-N,N'-tetraacetonitril.

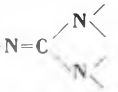
Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

290251 (50). Haltbare Kunstharzemulsion vom Typus Öl-in-Wasser, geeignet als Imprägniermittel für Textilien. Man emulgiert ein härtbares, wasserunlösliches Kunstharz, gelöst in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, in einer wässerigen Phase, welche einen mit einem Alkylenoxyd umgesetzten Eiweißstoff enthält.

291501 (51). Polyäthylenglykoläther mit hohem Netzvermögen. Durch Einwirkung von etwa 9 Mol Äthylenoxyd auf 1 Mol 2-Butyl-octanol-(1) in Gegenwart eines Katalysators.

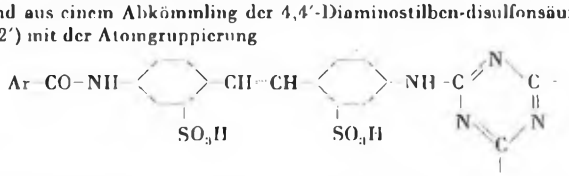
291788 (50). Aldehyd-Kondensationsprodukt zur Verbesserung der Naßechtheiten von Färbungen und Drucken, hergestellt aus wasserlöslichen, direktziehenden Farbstoffen. Man setzt in einer ersten Stufe Diäthylentriamin-trihydrochlorid mit Dicyandiamid und Paraformaldehyd um und läßt in einer zweiten Stufe Formaldehyd auf das entstandene Kondensationsprodukt einwirken.

292383 (50). Präparat zur Verbesserung der Naßechtheiten von Färbungen und Drucken, hergestellt aus wasserlöslichen, direktziehenden Farbstoffen, enthaltend eine wasserlösliche Kupferverbindung und ein Produkt, hergestellt durch Kondensation einer Verbindung mit der Atomgruppierung



mit einem Aldehyd und einem Salz eines aliphatischen Amins, das mindestens zwei primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweist.

290858 (49). Reinigungsmittel für Textilien, enthaltend einen im ultravioletten Licht blau bis violett fluoreszierenden Stoff, bestehend aus einem Abkömmling der 4,4'-Diaminostilben-disulfonsäure-(2,2') mit der Atomgruppierung



worin Ar einen aromatischen Rest bedeutet, oder ein wasserlösliches Salz einer solchen Säure.

A. Halter

Corrigendum

In der Arbeit *Der Energiehaushalt der Zellen* von Privatdozent Dr. med. H. Aebi in Chimia *8*, 15 (1954) muß es in Abb. 9 heißen: $mm^3\ O_2/h$ pro *mg* frisches Gewebe.

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

CHIMIA

Volumen 8 Fasc. 3 1954 Pag. 57–80

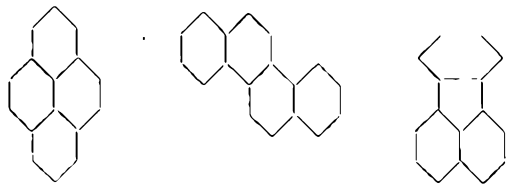
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen als neue Bausteine für die Synthese von Farbstoffen*

Von Dr. Th. Holbro

Ciba Aktiengesellschaft, Basel

I

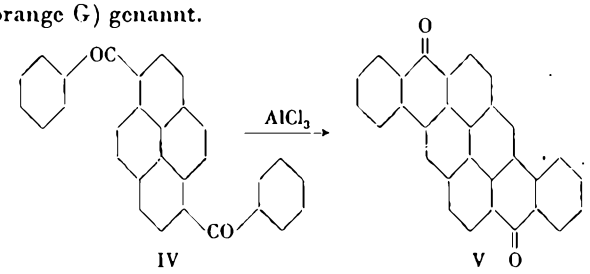
Der Beginn der Arbeiten, über die im folgenden zusammenfassend referiert werden soll, geht auf die Mitte der dreißiger Jahre zurück. Unsere Forschungsabteilung erhielt damals von der Teerverwertungsindustrie Muster polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, um die Möglichkeiten einer technischen Verwendung dieser Steinkohlenteerprodukte auf dem Farbstoffgebiete untersuchen zu können. Unsere besondere Aufmerksamkeit wurde dabei auf die vierkernigen Verbindungen Pyren (I), Chrysen (II) und Fluoranthen (III) gelenkt,



I II III

da es der Teerindustrie gelungen war, diese drei Produkte in technischem Ausmaße und zugleich in guter Reinheit zu isolieren. Der Gedanke, diese polyzyklischen Kohlenwasserstoffe als neue Bausteine in die Farbstoffsynthese einzubeziehen, war naheliegend, und die Aussicht, auf diese Weise der Farbstoffchemie neue Impulse verleihen zu können, sehr verlockend. So nahm denn, mit diesem Ziele vor Augen, R. Tobler zusammen mit W. Kern ausgedehnte Untersuchungen auf allen wichtigeren Farbstoffgebieten auf. Als sich dann – auch vom technischen Standpunkt aus gesehen – die ersten interessanten Resultate zeigten, wurde die Arbeitsgruppe durch P. Sutter und den Referenten erweitert – und es ist im Namen dieses Arbeitskreises, daß die erzielten Versuchsergebnisse an dieser Stelle zusammengefaßt werden.

Unsere Arbeiten konzentrierten sich mit der Zeit mehr und mehr auf das Gebiet der anthrachinoiden Küpenfarbstoffe, nicht zuletzt aus der Erwägung heraus, daß nirgends so wie hier sich der Aufbau vielkerniger Systeme in der Farbstoffchemie bewährt hatte. In einigen Fällen läßt sich sogar aus den Formeln bereits bekannter und wertvoller Küpenfarbstoffe die Struktur einzelner polyzyklischer Kohlenwasserstoffe, die in unsere Untersuchungen einbezogen wurden, herauslesen. Als Beispiele seien das Dibenz-*pyren*-chinon (Indanthrengoldgelb GK) sowie das aus 3,8-Dibenzoyl-*pyren* (IV) präparativ darstellbare Pyranthron (V, Indanthrengoldorange G) genannt.

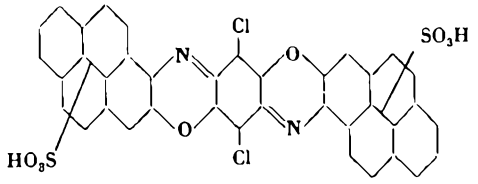


IV V

Eine weitere Erwägung, die unsere Arbeiten mehr und mehr auf das Gebiet der hochwertigsten Textilfarbstoffe konzentrieren ließ, waren Überlegungen kalkulatorischer Natur, die in der industriellen Farbstofforschung eine leider nicht unwesentliche Rolle spielen: Da Pyren, Chrysen und Fluoranthen um ein Mehrfaches teurer sind als die klassischen Farbstoffbausteine Benzol, Naphtalin und Anthracen, erschien eine technische Verwertung der neuen Ausgangsmaterialien nur dann möglich, wenn sich daraus Farbstoffe herstellen ließen, die sich durch besonders wertvolle Eigenschaften, wie z.B. hervorragende Echtheiten, auszeichnen würden.

Nach Aufnahme unserer Arbeiten erwies sich durch das Erscheinen zahlreicher Patente, daß die I.G. Farbenindustrie bereits einige Jahre vor uns mit ähnlichem Ziele die Bearbeitung des Gebietes der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aufgenommen hatte. In diesem Zusammenhang sei auf die umfassende Abhandlung von H. Vollmann und Mitarbeitern aus den Höchster Laboratorien der I.G. Farbenindustrie über Pyrenderivate hingewiesen[1].

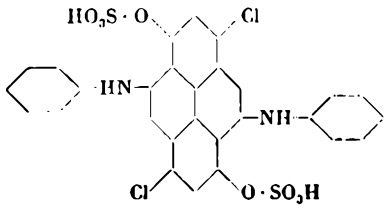
Später zeigte es sich weiter, daß es der I.G. Farbenindustrie gelungen war, in technischem Umfange zwei Farbstoffe auf dem Pyren aufzubauen und in den Handel zu bringen, nämlich das Siriuslichtblau F3GL (VI) und das Anthrasolgrün I3G (VII).



VI

* Die nachfolgende Arbeit stellt eine etwas verkürzte Fassung des im Frühjahr 1952 vor den Chemischen Gesellschaften Basel und Zürich gehaltenen Vortrages dar.

[1] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell und H. Streeck, Liebigs Ann. Chem. *531*, 1 (1937).

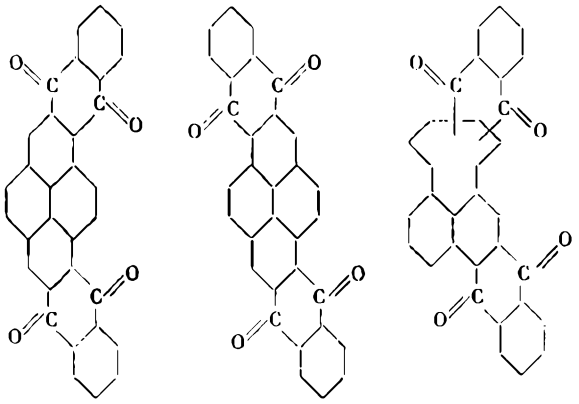


VII

II

Die erste Aufgabe, die uns gestellt war, bestand darin, in gegebenen Farbstoffsystemen an Stelle einzelner klassischer Bestandteile, wie z. B. des Benzol-, Naphtalin- oder Anthrachinonrestes, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe einzufügen. Diese Arbeitshypothese erlaubte es, auf relativ raschem Wege zu verschiedenartigsten Farbstoffen zu gelangen. Der Übersichtlichkeit wegen sei darauf verzichtet, den Verlauf dieser synthetischen Arbeiten in chronologischer Reihenfolge zu schildern. Es soll vielmehr versucht werden, die verschiedenen Farbstoffsynthesen geordnet nach den einzelnen Farbstoffgebieten und -systemen anhand ausgewählter typischer Beispiele zu beschreiben. Da dieser Teil unserer Arbeiten bereits an anderer Stelle veröffentlicht worden ist[2], wird er im folgenden unter Hinweis auf die Patentliteratur in sehr konzentrierter Form zusammengefaßt.

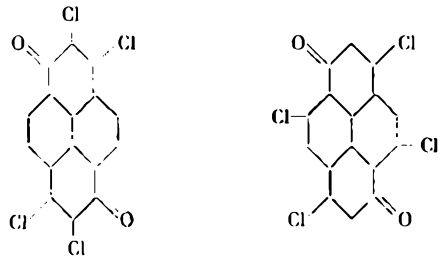
Phtaloyl-Kohlenwasserstoffe: Während die bereits bekannten Monophtaloyl-pyrene, -chrysene und -fluoranthene eine nur untergeordnete Affinität zur Faser besitzen, führt die Herstellung von Diphtaloylpyren (VIII, IX) und Diphtaloylfluoranthen (X) durch Umset-



VIII IX X

zung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit 2 Mol Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel zu gelben Küpenfarbstoffen[3,4].

Verküpbare Chinone: Von den verschiedenen bekannten Chinonen des Pyrens, Chrysens und Fluoranthens haben sich bis heute nur diejenigen des Pyrens zum Aufbau brauchbarer Küpenfarbstoffe als geeignet erwiesen. So lassen sich die 4,5,9,10- und 2,5,7,10-Tetrachlor-3,8-pyrenchinone (XI und XII) durch Konden-

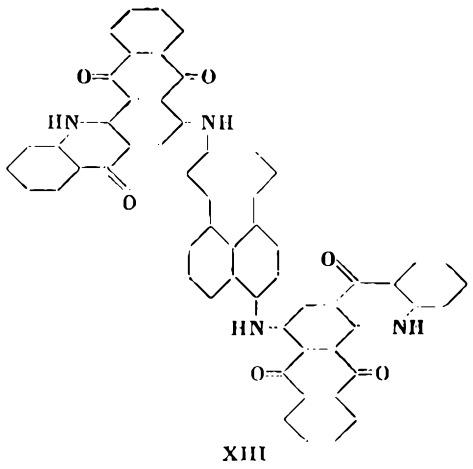


XI XII

sation mit aromatischen Aminen zu grünen Küpenfarbstoffen umsetzen, unter denen der Basisfarbstoff des bereits erwähnten Anthrasolgrüns I3G (VII) besonders hervorsticht[5,6].

Ferner sei erwähnt, daß durch Erhitzen von Oxypyren oder Oxypyrensulfonsäuren mit Schwefelsäure violettschwarze Farbstoffe mit Chinoncharakter entstehen, deren Konstitution jedoch noch nicht aufgeklärt ist[7].

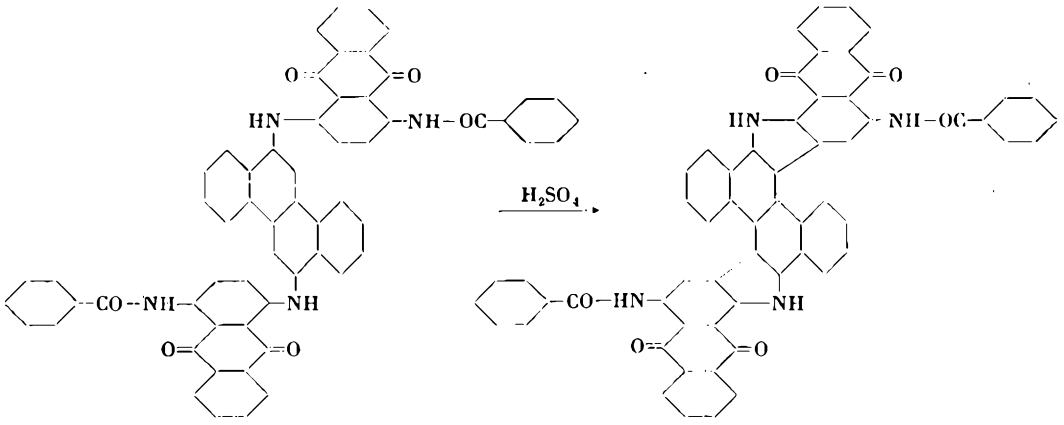
Anthrimide: Zu dieser Produktenklasse gelangt man am besten durch Umsetzung verschiedenster Halogenderivate polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit verküpbaren Aminen in Gegenwart von Kupfersalzen und säurebindenden Mitteln[8]. Als Beispiel sei das Kondensationsprodukt aus 4,11-Dibromfluoranthen und 2 Mol 4-Aminoanthrachinon-1(N),2-benzacridon (XIII) angeführt,



XIII

das einen grünen lichtechten Farbstoff darstellt. Die meisten Verbindungen dieser Gruppe lassen sich jedoch nicht oder nur schwierig verküpen. Ihre große Bedeutung liegt aber darin, daß sie das Ausgangsmaterial für die wertvollen *Anthrimidcarbazole* bilden. Die zugrunde liegende Reaktion soll am Beispiel des Kondensationsproduktes aus 2,8-Dibromchrysen und 2 Mol 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon (XIV) veranschaulicht werden:

[2] Th. Holland, J. Appl. Chem. 3, 1 (1953).
[3] Ciba, DRP 725164, 733753.
[4] E. Clar, Petrocarbon Ltd., BP 678172.
[5] I.G. Farbenindustrie, DRP 624168.
[6] Ciba, DRP 646638, FP 793083.
[7] Ciba, DRP 737627.
[8] Ciba, DRP 748788, FP 839137.



XIV
blaues Pigment
Farbe in H_2SO_4: olivbraun

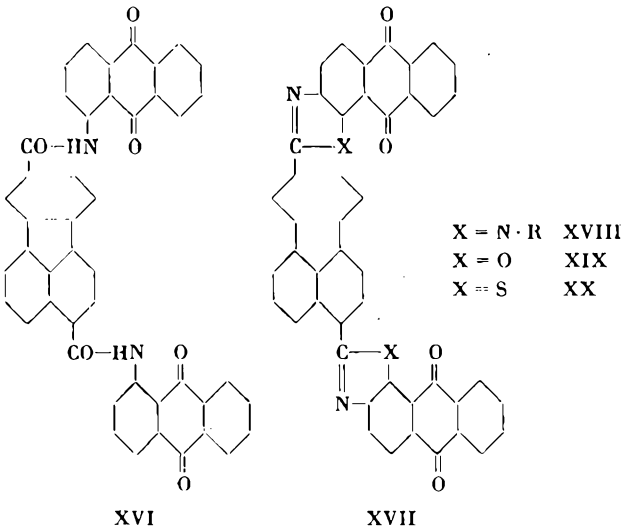
XV
rotbrauner Küpenfarbstoff
Farbe in H_2SO_4: blau

Unter dem Einfluß eines dehydrierenden sauren Kondensationsmittels – im vorliegenden Falle von konzentrierter Schwefelsäure – bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur zwei Carbazolringe. Dabei ist das Umschlagen der Lösungsfarbe und die Entwicklung von schwefliger Säure als Folge der oxydierenden Wirkung der Schwefelsäure charakteristisch. Der so erhaltene Farbstoff (XV) färbt Baumwolle in sehr echten, rotbraunen Tönen. Diese leicht verlaufende Bildung von Carbazolderivaten war früher nur bei gewissen reinen Anthrimiden bekannt, im Falle von Arylaminoanthrachinonen hingegen neu und überraschend. Die neue Reaktion, die unabhängig von uns und – wie wir später feststellen konnten – ungefähr gleichzeitig auch durch die I.G. Farbenindustrie für gewisse Anthrachinonylamine der Benzol-, Diphenyl- und Naphtalinreihe[9] aufgefunden wurde, bietet dem Chemiker eine große Zahl von Variationsmöglichkeiten[10]. Unter den so dargestellten Produkten finden sich Küpenfarbstoffe, die sich durch interessante Nuancen, vor allem wertvolle Brauntöne, und außerordentlich gute Echtheiten auszeichnen, wobei die hervorragende Lichtechtheit besonders hervorzuheben ist. Sie können zu den echtesten Farbstoffen gezählt werden, die in der Technik Eingang gefunden haben.

Acylaminoanthrachinone und davon abgeleitete Azole: Als Ausgangsprodukte dienen die Carbonsäuren der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Beispielsweise erhält man durch Umsetzung von Fluoranthen-4,11-dicarbonsäurechlorid mit 2 Mol 1-Amino anthrachinon einen grünstichig gelben Küpenfarbstoff (XVI). Die Variationsmöglichkeiten sind auch hier mannigfaltiger Natur. Insbesondere gelingt es auf dem Gebiete der Acylamine, farbstarke Produkte der Gelbreihe herzustellen[11].

[9] I.G. Farbenindustrie, FP 839524.
[10] Ciba, DRP 731426, 740265, 743677, 844777, 878997.
[11] Ciba, DRP 742326.

Bei Verwendung von Aminoanthrachinonverbindungen, die in o-Stellung zur Aminogruppe einen weiteren Substituenten, wie z. B. eine Oxy-, Halogen-, Nitro-, Mercapto- oder eine zweite Aminogruppe enthalten, gelangt man zu den sogenannten Azolen, wodurch das vorliegende Gebiet eine interessante Ausweitung erfährt.



XVI XVII

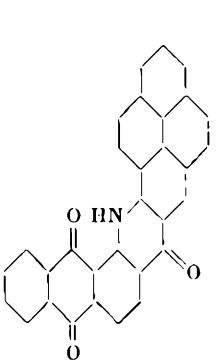
X = N·R XVIII
X = O XIX
X = S XX

Das Formelbild XVII veranschaulicht diesen Azoltyp, dem die Imidazol- (XVIII), Oxazol- (XIX) und Thiazolfarbstoffe (XX) angehören.

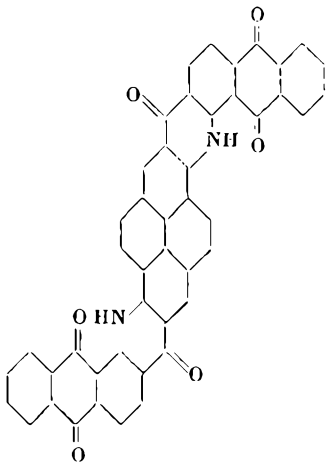
Anthrachinonacridonfarbstoffe: Durch Umsetzung von 3-Brompyren mit 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäureester und anschließenden Ringschluß erhält man das grüne Pyrenacridon (XXI)[12].

Gegenüber dem altbekannten rotvioletten Anthrachinonbenzacridon läßt sich eine auffallend starke Nuancenverschiebung feststellen. Vom 3,8-Dibrompyren ausgehend, gelangt man in analoger Weise zu dem lichtechten olivgrünen Diacridonfarbstoff (XXII)[13].

[12] Ciba, DRP 728544.
[13] Ciba, DRP 743767.



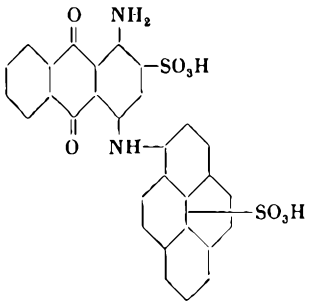
XXI



XXII

Verschiedene Farbstoffe: Ganz kurz sei noch auf Arbeiten eingegangen, die die Eingliederung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe auf dem Gebiete anderer als demjenigen der Küpenfarbstoffe zum Ziele hatten:

So gelingt es z. B. durch Einführung eines 3-Aminopyrensulfonsäurerestes in die 4-Stellung der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure, zu einem reinen gelbgrünen *Wollfarbstoff* (XXIII) zu gelangen[14].



XXIII

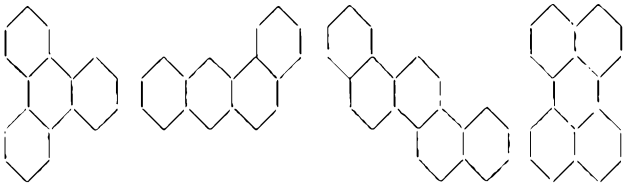
Weiter lassen sich durch Schwefeln polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe orange und braune *Schwefelfarbstoffe* darstellen[15].

Auch auf dem Gebiete der *Azofarbstoffe* wurden insbesondere mit Chrysen- und Pyrenderivaten eine große Zahl von Versuchen durchgeführt. Amine und Aminosulfonsäuren dieser Kohlenwasserstoffe lassen sich in normaler Weise diazotieren und kuppeln. Diese Arbeitsrichtung führte im Falle des Pyrens zu Polyazofarbstoffen, die sich durch gute Substantivität und Lichtechtheit sowie bemerkenswert klare Nuancen auszeichnen[16]. Weiterhin lassen sich Oxyderivate und Oxysulfonsäuren mit Diazoniumverbindungen normal umsetzen. Bemerkenswerte Effekte ließen sich ferner durch Einbau des Pyrenrestes in 2,3-Oxynaphtoesäurearylide, d. h. auf dem Gebiete der Naphtol-AS-Farbstoffe, erzielen[17].

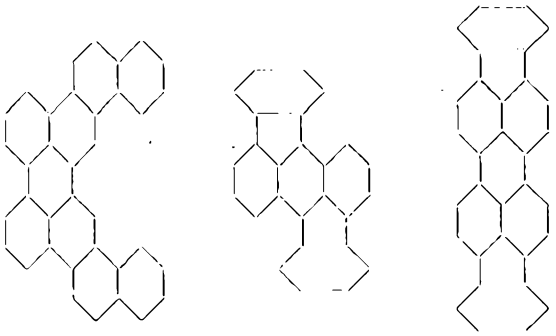
[14] Ciba, DRP 734975.
[15] Ciba, DRP 656319, 688908.
[16] W. Andereau, Ciba, DRP 849736.
[17] Ciba, DRP 723238.

III

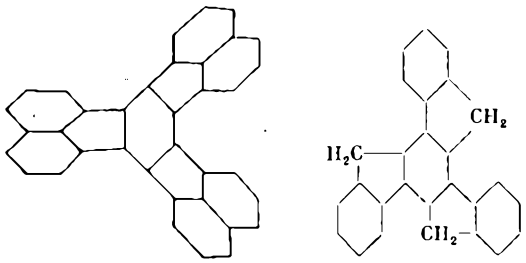
Ein Vergleich der auf den verschiedenen Farbstoffgebieten erhaltenen Resultate führt zum Schluß, daß es vor allem auf dem Gebiete der Anthrimidcarbazole und der Acylaminoanthrachinone gelingt, technisch interessante Farbstoffe zu erhalten. Es wurden deshalb, insbesondere in diesen beiden Reihen, die Untersuchungen nicht nur auf das Pyren, Chrysen und Fluoranthen beschränkt, sondern auf alle einigermaßen gut zugänglichen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgedehnt. Neben Fluoren und Phenanthren seien hier die nachstehenden Verbindungen, die aus dem Steinkohlenteer bzw. aus anderen natürlichen Rohmaterialien gewonnen oder nach bekannten Herstellungsverfahren synthetisiert werden können, besonders erwähnt:



XXIV Triphenylen — XXV 1,2-Benzanthracen — XXVI Picen — XXVII Perylen



XXVIII Dinaphtoperylen — XXIX Rubicen — XXX Periflanthen

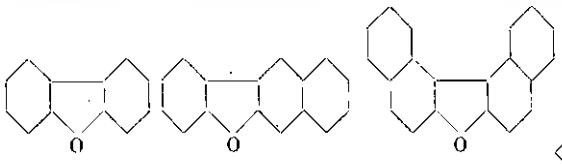


XXXI Dekacyclen — XXXII α-Truxen

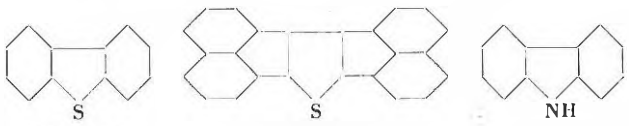
IV

Weitere Untersuchungen befaßten sich mit der Einbeziehung mehrkerniger Heterozyklen als Bausteine

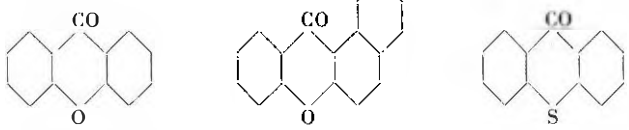
für die Farbstoffsynthese[18]. Die nachstehende Aufstellung stellt eine Reihe heterozyklischer Grundkörper dar, die nach Überführung in die verschiedensten Substitutionsprodukte zum Aufbau von Farbstoffen verwendet wurden:



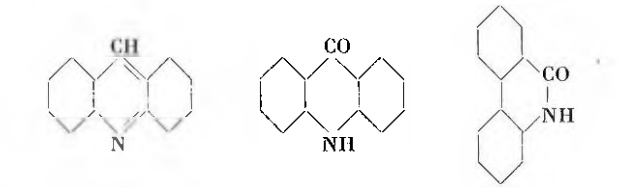
XXXIII Diphenylenoxyd — XXXIV Brasan — XXXV Dinaphtylenoxyd



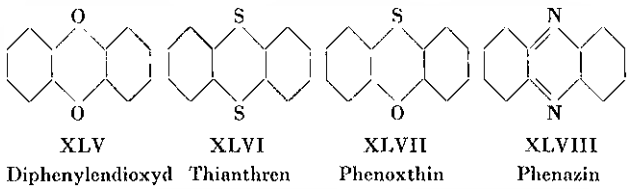
XXXVI Diphenylensulfid — XXXVII Dinaphtylenthiophen — XXXVIII Carbazol



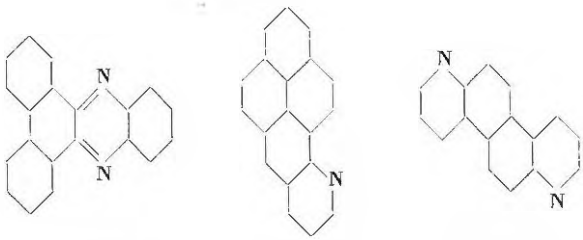
XXXIX Xanthon — XL Benzoxanthon — XLI Thioxanthon



XLII Acridin — XLIII Acridon — XLIV Phenanthridon

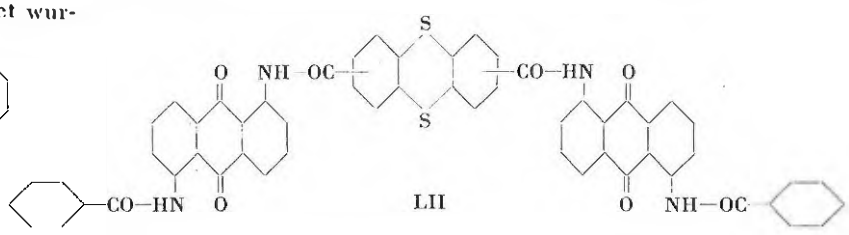


XLV Diphenylendioxyd — XLVI Thianthren — XLVII Phenoxthin — XLVIII Phenazin



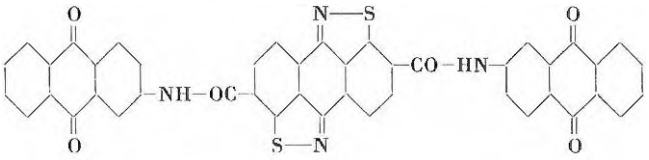
XLIX Phenanthrophenazin — L 3-Pyrenolin — LI 3,9-Diazachrysen

Vor allem auf dem Gebiete der Acylaminoanthrachinone lassen sich auf solchen Heterozyklen ausgezeichnete Farbstoffe aufbauen. So zeichnet sich der von der Thianthrendicarbonsäure abgeleitete gelbe Farbstoff (LII)



LII

durch hervorragende Echtheiten aus, während es sich bei dem grünstichig gelben Farbstoff (LIII) der 1,5-Anthradithiazol-2,6-dicarbonsäure



LIII

wohl um den farbstärksten unter den auf dem vorliegenden Arbeitsgebiete dargestellten Farbstoffen handelt. An dieser Stelle sei auch auf die systematischen Arbeiten der I. G. Farbenindustrie über den Aufbau heterozyklischer nicht faserschädigender Küpenfarbstoffe hingewiesen[19].

V

Wenn wir die Ergebnisse unserer Arbeiten überblicken, so darf als wohl wichtigste Erkenntnis die Tatsache festgehalten werden, wonach die in Farbstoffsysteme eingebauten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen sich nicht nur als indifferente Füllmassen verhalten, sondern sehr oft – und dies betrifft insbesondere die vierkernigen Kohlenwasserstoffe Chrysen, Fluoranthen und Pyren – die Eigenschaften der Farbstoffe, wie Farbstärke, Nuance oder Echtheiten, entscheidend und in interessanter Weise beeinflussen.

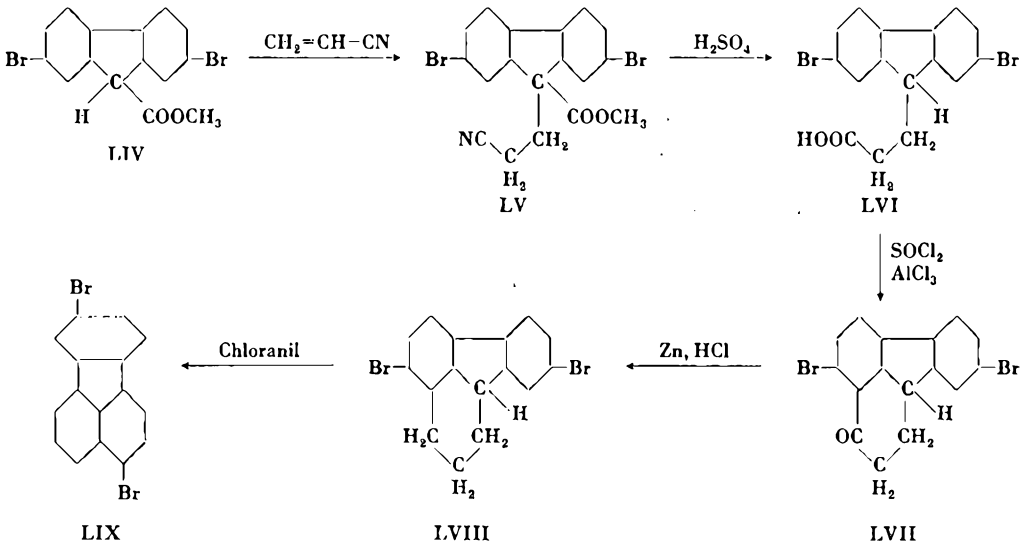
Was die Farbstärke der Färbungen anbetrifft, sind es vor allem die auf Disubstitutionsprodukten der polyzyklischen Verbindungen aufgebauten Farbstoffe, die sich besonders auszeichnen. Diese Tatsache kann zwangslos in Parallele zu der bekannten Hypothese gebracht werden, wonach ein substantiver Baumwollfarbstoff eine langgezogene Molekülstruktur aufweisen muß, wenn ein hoher Grad von Substantivität, d.h. eine befriedigende Fixierung an die Celluloseketten, gewährleistet sein soll. Daß Disubstitutionsprodukte für die Bildung langgezogener Farbstoffmoleküle besonders prädestiniert sind, ist offensichtlich.

Es sind nun vor allem die Disubstitutionsprodukte des Fluoranthens, die beim Aufbau der verschiedensten Farbstoffsysteme immer wieder zu bemerkenswert in-

[18] Ciba, DRP 733756, 836689, 855144, FP 864693.

[19] M. Kunz, Z. angew. Chem. 52, 276 (1939).

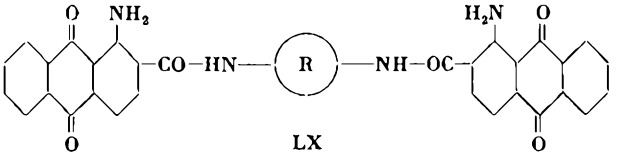
tensiv färbenden Produkten führten. Es hat uns deshalb ganz besonders interessiert, einen etwas besseren Einblick in die Substitutionsverhältnisse des Fluoranthens zu erhalten und vor allem die Konstitution des wichtigsten und am besten zugänglichen Fluoranthen-Disubstitutionsproduktes, des Dibromfluoranthens – das auf einfache Weise in weitere, für die Farbstoffsynthese interessante Zwischenprodukte, wie die Dicarbonsäure und das Diamin, übergeführt werden kann – aufzuklären. Dies gelang durch die folgende Synthese[20]:



Die Kondensation von 2,7-Dibromfluoren-9-carbonsäuremethylester (LIV) mit Acrylnitril zum Dibromcarbomethoxyfluoren-propionsäurenitril (LV) erfolgt praktisch quantitativ. Die Verseifung bei höherer Temperatur führt unter Decarboxylierung direkt zur Dibromfluorenpropionsäure (LVI), die sich nach Überführung in das Säurechlorid leicht mit $AlCl_3$ zu LVII ringschließen läßt. Durch Clemmensen-Reduktion erhält man das 4,11-Dibromtetrahydrofluoranthen (LVIII), und schließlich gelangt man durch Dehydrieren mit Chloranil zum 4,11-Dibromfluoranthen (LIX), das sich mit dem durch Bromieren von Fluoranthen leicht zugänglichen Farbstoffzwischenprodukt als identisch erwies. Auch durch oxydativen Abbau des Dibromfluoranthens zum bekannten 2,7-Dibromfluorenon konnten wir die 4,11-Stellung der beiden Bromatome beweisen, ein Weg, der ungefähr zur gleichen Zeit auch von CAMPBELL und Mitarbeitern eingeschlagen worden ist[21].

Wenn wir die Formeln von 4,11-Disubstitutionsprodukten des Fluoranthens näher betrachten, so sehen wir, daß die Substituenten eine zur p,p'-Stellung des Diphenyls vergleichbare Position einnehmen. Da nun aber auf p,p'-Derivaten des Diphenyls aufgebaute Farbstoffe sich in den verschiedensten Systemen durch eine bemerkenswerte Substantivität und Stärke der Färbungen auszeichnen, schien es reizvoll, Farbstoffe des Fluoranthens und Diphenyls, wie z.B. vom 4,11-Diaminofluoranthen und Benzidin, dem Grundkörper des ersten substantiven Direktfarbstoffes, sich ableitende Farbstoffe, miteinander zu vergleichen. Eine solche Gegenüberstellung wird durch Tab. I veranschaulicht: Die drei Vergleichsfarbstoffe vom Säureamid-Typus (LX) wurden aus 4,11-Diaminofluoranthen (LXI), Benzidin (LXII) und p-Phenylendiamin (LXIII) durch Umsetzung mit 2 Molen 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäurechlorid gewonnen. Das 4,11-Diaminofluoranthen erhält man in eindeutiger Weise aus der Dicarbonsäure durch Curtiusschen Abbau des Azides. Da die drei Farbstoffe ähnliche Nuancen besitzen – sie gehören alle der Rotreihe an – ist der Kolorist in der Lage, einen einigermaßen genauen Stärkevergleich zu geben. Tab. I zeigt, daß der Fluoranthenfarbstoff, trotz des größeren

Tab. I



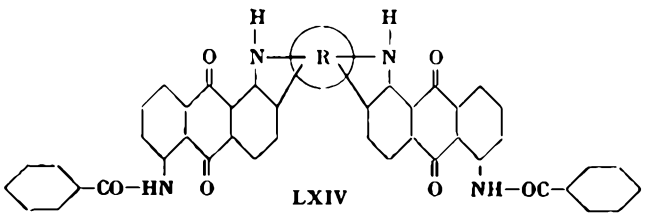
$H_2N-(R)-NH_2$		Stärke der Färbung auf Baumwolle
H_2N–⟨⟩–⟨⟩–NH_2	LXI	
H_2N–⟨⟩–⟨⟩–NH_2	LXII	
H_2N–⟨⟩–NH_2	LXIII	

[20] TH. HOLDRO und E. TAGMANN, Helv. Chim. Acta *33*, 2178 (1950).
[21] N. CAMPBELL, W. W. EASTON, J. L. RAYMENT und J. F. K. WILSHIRE, J. Chem. Soc. *1950*, 2784.

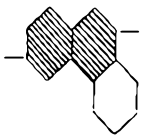
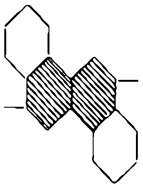
farblosen Molekülanteils und trotz der Tatsache, daß die Färbungen mit gleichen Gewichtsteilen an Farbstoff und nicht etwa mit molaren Mengen erhalten wurden, eher noch stärkere Färbungen ergibt als der Benzidinfarbstoff, während das auf p-Phenylendiamin aufgebaute Rot in der Stärke deutlich abfällt. Es ist selbstverständlich, daß dieser Vergleich sich nur auf die für den Koloristen entscheidende Stärke der Färbungen bezieht und kein absolutes Maß für die Substantivität der Leukokörper oder die Farbintensität der Verbindungen selbst geben will.

Der Einbau polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen in Farbstoffsysteme kann sich aber nicht nur in bezug auf Farbstärke, sondern sehr oft auch in bezug auf die Echtheitseigenschaften, vor allem auf die so wichtige Lichtechtheit, günstig auswirken. Auch hier stehen wiederum die vierkernigen Kohlenwasserstoffe im Vordergrund des Interesses. Dies sei an zwei Versuchsreihen, die dem Gebiete der Anthrimidcarbazole entnommen sind, veranschaulicht:

Tab. II



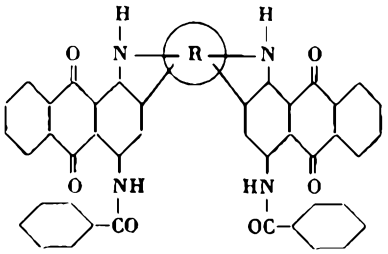
LXIV

R		Nuance der Baumwollfärbung	Lichtechtheit der Baumwollfärbung
	LXV	rotbraun	6
	LXVI	braun	6–7
	LXVII	braun	7
	LXVIII	gelbbraun	8

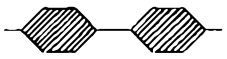
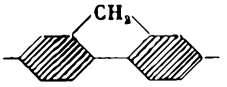
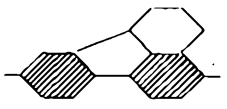
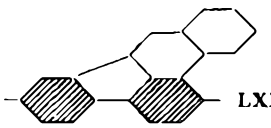
Die vier Vergleichsfarbstoffe des oben dargestellten Typs (LXIV) wurden durch Umsetzung von Dibromderivaten des Benzols (LXV), Naphtalins (LXVI), Phenanthrens (LXVII) und Chrysens (LXVIII) mit 2 Mol 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon und anschließendem Ringschluß mit Schwefelsäure erhalten. Die letzten drei Farbstoffe sind besonders gut miteinander vergleichbar. Alle enthalten den Naphtalinrest, der an den gleichen Stellen mit den NH-Brücken verbunden ist. Die Gegenüberstellung zeigt, wie die Erhöhung der Ringzahl eine Erhöhung der Lichtechtheit zur Folge hat. Diese ist in den üblichen Noten ausgedrückt, wobei 1 die schlechteste und 8 die beste Note bedeuten. Ausgehend vom m-Dibrombenzol erhält man einen rotbraunen Farbstoff mit der Lichtechtheit 6. 2,6-Dibromnaphtalin ergibt ein Braun mit der Note 6–7, 6,10-Dibromphenanthren ein Braun mit 7 als Lichtechtheit, und aus 2,8-Dibromchrysen läßt sich der lichtechteste Farbstoff herstellen. In dunklen Tönen verdient er die Maximalnote 8.

Tab. III bezieht sich auf vier vergleichbare Farbstoffe eines weiteren Anthrachinoncarbazol-Typs (LXIX), der anstelle des 1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinons das 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon als verküpbare Komponente aufweist. Alle Farbstoffe enthalten das Diphenylskelett, das in p,p'-Stellung mit den NH-Gruppen verknüpft ist.

Tab. III

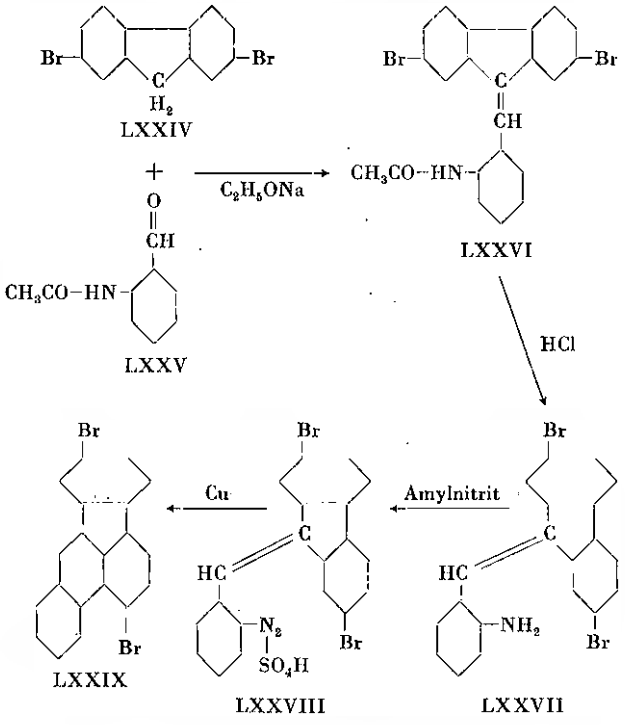


LXIX

R		Nuance der Baumwollfärbung	Lichtechtheit der Baumwollfärbung
	LXX	schwarzbraun	5
	LXXI	schwärzliches Olivbraun	5–6
	LXXII	schwarzbraun	8
	LXXIII	schwarzbraun	6–7

Das p,p'-Dibromdiphenyl ist das Ausgangsprodukt eines schwarzbraunen Farbstoffes (LXX) mit der Lichtechtheitsnote 5. Das 2,7-Dibromfluoren ergibt ein schwärz-

liches Olivbraun (LXXI), das bereits etwas besser lichtecht ist (5–6). Das vierkernige 4,11-Dibromfluoranthen führt zu einem Schwarzbraun (LXXII), das zu den lichtechtesten Farbstoffen gezählt werden darf. Das 4,11-Dibrom-5,6-benzofluoranthen ergibt ebenfalls ein interessantes Schwarzbraun (LXXIII), das jedoch in bezug auf Lichtechtheit wie auch in bezug auf Farbstärke den Fluoranthenfarbstoff nicht erreicht. Dieser Befund stellt keinen Sonderfall dar. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, nach irgendeiner der geschilderten Methoden auf fünf- und mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen – vom technischen Standpunkte aus gesehen – ebenso gute Farbstoffe aufzubauen, wie dies in der Reihe der vierkernigen Verbindungen der Fall ist. Das 4,11-Dibrom-5,6-Benzofluoranthen stellt übrigens das erste wohldefinierte Disubstitutionsderivat der Fluoranthenreihe dar. Wir erhielten dieses Zwischenprodukt durch die folgende Synthese[22]:



[22] R. Todler, Th. Holdbo, P. Sutter und W. Kern, Helv. Chim. Acta *24*, 100 E (1941).

2,7-Dibromfluoren (LXXIV) wird mittels Natriumäthylat mit 2-Acetaminobenzaldehyd (LXXV) zu 2,7-Dibrom-9-(2-aectaminobenzal)-fluoren (LXXVI) kondensiert. Hierauf wird die Acetaminogruppe verseift, das entstandene Amin (LXXVII) mit Amylnitrit in die Diazoverbindung (LXXVIII) verwandelt und schließlich durch Erwärmen mit Kupferpulver der Ringschluß zum 4,11-Dibrom-5,6-benzofluoranthen (LXXIX) herbeigeführt.

Auf die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht eingegangen werden. Die Aufklärung dieser Zusammenhänge müßte das Thema besonderer Untersuchungen bilden, die der Chemiker allein nicht durchführen kann. Es sei lediglich nochmals die Tatsache festgehalten, wonach die Eingliederung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen in Farbstoffsystemen öfters bemerkenswerte Farbverschiebungen zur Folge haben kann.

VI

In den Abschnitten I–V wurde versucht, einen zusammenfassenden Überblick über Untersuchungen zu geben, die auf einem von der Farbstoffchemie in neuerer Zeit besonders beachteten Gebiete durchgeführt worden sind und die es unter anderem ermöglicht haben, für einige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterozyklen eine erstmalige technische Verwendung zu finden. Die zukünftige Entwicklung auf dem vorliegenden Farbstoffgebiete wird weitgehend vom weiteren Ausbau der Chemie der polyzyklischen Verbindungen abhängen. Da nun aber an der Verfeinerung der Aufarbeitungsmethoden für Steinkohle, Braunkohle, Öl und andere natürliche, für die organisch-chemische Industrie wichtige Rohstoffe intensiv gearbeitet wird und überall an Hochschulen und in der Industrie die Synthese polyzyklischer Verbindungen und ihrer Derivate ein besonderes Interesse beansprucht, darf die Erwartung ausgesprochen werden, daß diese Entwicklung auch die Farbstoffchemie in interessanter und fruchtbarer Weise weiter beeinflussen wird.

Carubin und Guaran

Zwei technisch wichtige Galaktomannane

Von Prof. Dr. H. Deuel*, Dr. J. Solms* und Dr. H. Neukom**

Carubin und Guaran sind zwei Polysaccharide, deren technische Bedeutung im Wachsen begriffen ist. Beide Verbindungen werden auf einfache Art aus dem Samen alter Kulturpflanzen gewonnen, sind Galaktomannane nahe verwandter chemischer Konstitution und zeichnen sich durch ähnliche charakteristische Eigenschaften aus.

* Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.
** MeyPro AG., Weinfelden.

Vorkommen und Gewinnung

Carubin (Johannisbrotkernmehl, *carob bean gum*, *locust bean gum*) kommt im Endosperm des Samens des

Johannisbrotbaumes, *Ceratonia siliqua* L. (Familie Caesalpiniaceae, Gruppe Leguminosae), vor. Der Johannisbrotbaum ist im Mittelmeergebiet verbreitet und wird auch angebaut[1].

Guaran kommt im Endosperm des Samens der Guarbohne, *Cyamopsis tetragonoloba* (L.) TAUB. oder *Cyamopsis psoralioides* DC. (Familie Papilionaceae, Gruppe Leguminosae), vor. Guar ist eine alte indische Kulturpflanze und wird seit 1944 zur Gewinnung des Guarans in den Vereinigten Staaten in größerem Maße angebaut[2].

Das Endosperm beider Samen besteht bis zu 88% aus Galaktomannan, das wohl als Nähr- und Speichersubstanz für den Keimling dient[3]. Für die Gewinnung der Polysaccharide können die Samen zerkleinert und mit heißem Wasser extrahiert werden. Aus den Extrakten lassen sich die Polysaccharide mit Alkohol ausflokken. Die technische Gewinnung erfolgt ohne Extraktion. Die Samenschale und der Keimling werden entfernt, und das Endosperm wird vermahlen[4]. Das Mehl gelangt meistens direkt in den Handel. Die Zusammensetzung von Handelspräparaten ist in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Zusammensetzung von Carubin- und Guaranhandelspräparaten

	Carubin[5]	Guaran[6]
	Zusammensetzung in %	
Polysaccharid	83,0	86,5
davon Galaktoscanhydrid	13,3	30,8
Mannoscanhydrid	69,7	55,7
Proteine	6,0	3,7
Asche	2,0	1,1

Konstitution

Carubin setzt sich aus etwa 16–20% D-Galaktose und 80–84% D-Mannose zusammen, Guaran aus etwa 36% D-Galaktose und 64% D-Mannose[7]. In beiden Verbindungen können keine begleitenden Polysaccharide, keine Uronsäuren und sehr wenig Pentosen nachgewiesen werden. Die Konstitution beider Verbindungen wurde vor allem durch Methylierung[8] und durch Perjodsäureabbau[9] abgeklärt. Danach sind in beiden Verbindungen Mannosebausteine in Pyranoseform β-1,4-glykosidisch zu langen Hauptketten miteinander verknüpft, an denen Galaktosebausteine in Pyranoseform einzeln durch α-1,6-glykosidische Bindungen fixiert sind. Es handelt sich also um Fadenmolekeln mit kurzen Seitenästen. Beim Carubin trägt durchschnittlich jeder vierte, beim Guaran jeder zweite Mannosebaustein der Hauptkette eine Galaktoseseitengruppe (Fig. 1)[10]. Der Aufbau des Guarans konnte durch Röntgenuntersuchungen bestätigt werden[11].

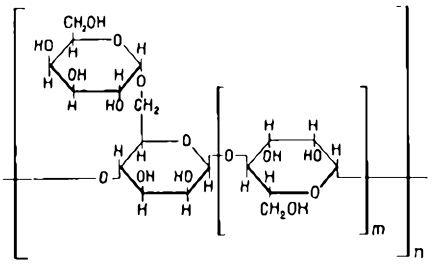


Fig. 1. Formel von Carubin und Guaran (schematisch)
Carubin m = 3
Guaran m = 1

Das mittlere Molekulargewicht von Carubin wurde mit Hilfe der Ultrazentrifuge zu etwa 310000 bestimmt[12]. Das Molekulargewicht des Guarans ist nicht bekannt, es ist aber sicherlich sehr hoch.

Beide Verbindungen zeigen typische, voneinander nicht unterscheidbare Infrarotspektren[13].

Chemische Umsetzungen

Von Säuren, Alkalien, Oxydationsmitteln und Enzymen können Carubin und Guaran angegriffen und in kürzere Bruchstücke zerlegt werden. Durch Einwirkung zahlreicher Reagenzien können Derivate hergestellt werden.

Gewinnung von Derivaten: Derivate können durch Umsetzungen an den primären und sekundären Hydroxylgruppen des Carubins und Guarans erhalten werden. In den folgenden Tabellen sind die bisher bekannten Derivate zusammengestellt, die durch Umsetzung der primären und sekundären Hydroxylgruppen zusammen

[1] G. TAGLIANI, Melliand Textilber. *11*, 302, 383, 458 (1930); C. GRIFFITH, Food Manufact. *24*, 407 (1949).

[2] J. A. ESSER, Chemurgic Digest *6*, 229 (1947).

[3] E. ANDERSON, Ind. Eng. Chem. *41*, 2887 (1949).

[4] J. F. AUDIBERT, Engl. P. 241 186 (1925); Société industrielle du Neogum, Franz. P. 755 961 (1933), ref. in Chem. Zbl. *1934*, I, 2361; E. PINEL, Franz. P. 817 043 (1937), ref. in Chem. Abstr. *32*, 1972 (1938); L. A. LANTZ und W. ROMAN, U.S.P. 2 326 868 (1943) ref. in Chem. Abstr. *38*, 604 (1944); C. F. MASON, Chem. Ind. *54*, 66 (1944); H. KOLB, Textil-Praxis *2*, 210 (1947); B. W. ROWLAND, Chemurgic Digest *4*, 369, 371 (1945).

[5] C. GRIFFITH, Food *21*, 58 (1952).

[6] E. HEYNE und R. L. WHISTLER, J. Amer. Chem. Soc. *70*, 2249 (1948).

[7] J. EFFRONT, C. R. Acad. Franç. *125*, 38, 309 (1897); E. BOURQUELOT und H. HÉRISSEY, C. R. Acad. Franç. *129*, 228, 391 (1899); E. HEYNE und R. L. WHISTLER, J. Amer. Chem. Soc. *70*, 2249 (1948); R. L. WHISTLER, E. HEYNE und J. BACHBACH, J. Amer. Chem. Soc. *71*, 1476 (1949).

[8] E. L. HIRST und J. K. N. JONES, J. Chem. Soc. *1948*, 1278; F. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. *70*, 3249 (1948); J. W. SWANSON, J. Amer. Chem. Soc. *71*, 1510 (1949); Z. F. AHMED und R. L. WHISTLER, J. Amer. Chem. Soc. *72*, 2524 (1950); C. M. RAFIQUE und F. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. *72*, 4634 (1950).

[9] B. W. LEW und R. A. GORTNER, Arch. Biochem. *1*, 325 (1943); O. A. MOE, S. E. MILLER und M. H. IWEN, J. Amer. Chem. Soc. *69*, 2621 (1947); E. L. HIRST und J. K. N. JONES, J. Chem. Soc. *1948*, 1278; R. L. WHISTLER, T. K. LI und W. DVONCH, J. Amer. Chem. Soc. *70*, 3144 (1948).

[10] R. L. WHISTLER und C. L. SMART, *Polysaccharide Chemistry*, New York 1953.

[11] K. J. PALMER und M. BALLANTYNE, J. Amer. Chem. Soc. *72*, 736 (1950).

[12] J. V. KUBAL und N. GRALÉN, J. Colloid Sci. *3*, 457 (1948).

[13] S. H. NEWBURGER, J. H. JONES und G. R. CLARK, Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc. No. 19, 25 (1953).

Tab. 2. Derivate von Carubin und Guaran
Umsetzungen an den primären und sekundären Hydroxylgruppen

Bezeichnung	Eingeführter Rest	Gewinnungsmethode	Literatur
Methyläther	$-CH_3$	Dimethylsulfat + Alkali Methyljodid + Silberoxyd	8
Oxyäthyläther	$-CH_2CH_2OH$	Äthylenoxyd + Alkali Äthylenchlorhydrin + Alkali Na-Derivat + Äthylenchlorhydrin	14
Oxypropyläther	$-CH_2CHOHCH_3$	Propylenoxyd + Alkali	14
1-Chlor-2-oxypropyläther	$-CH_2CHOHCH_2Cl$	Epichlorhydrin + Alkali	14
Carboxymethyläther . .	$-CH_2COOH$	Monochloressigsäure + Alkali	15
Cyanoäthyläther	$-CH_2CH_2CN$	Acrylnitril + Alkali	16
Carboxyäthyläther . . .	$-CH_2CH_2COOH$	Verseifung von Cyanoäthyläther	16
Schwefelsäureester . . .	SO_3H	Chlorsulfonsäure	17
Essigsäureester	$-COCH_3$	Essigsäureanhydrid + Pyridin eventuell in Formamid	18
Tosylester	$-O_2SC_6H_4CH_3$	p-Toluolsulfonsäurechlorid	19

Tab. 3. Derivate von Carubin und Guaran
Selektive Umsetzungen an den primären Hydroxylgruppen

Bezeichnung	Eingeführter Rest	Gewinnungsmethode	Literatur
Ameisensäureester . . .	$-CHO$	Konz. Ameisensäure	17
Jodid	$-J$	Tosylester + NaJ	19
Thiocyanat	$-SCN$	Tosylester + KSCN	19

(Tab. 2) sowie durch selektive Umsetzung der primären Hydroxylgruppen (Tab. 3) erhalten wurden.

Vernetzungsreaktionen: Die Fadenmolekeln von Carubin und Guaran können durch bifunktionelle Reagenzien miteinander verknüpft werden. Carubin in Pulverform kann durch Behandlung mit Formaldehyd und Salzsäure als Katalysator zu einem unlöslichen, quellbaren Produkt vernetzt werden. Dabei kommt es sehr wahrscheinlich zur Ausbildung von intermolekularen Methylenbrücken zwischen den primären Hydroxylgruppen der Fadenmolekeln. – Verdünnte wäßrige Lösungen können mit Epichlorhydrin und Alkali behandelt werden. Es bilden sich elastische, irreversible Hauptvalenzgele, die zerschnitten und getrocknet werden können. Die getrockneten Partikeln können in Wasser wieder zu ihrer usprünglichen Größe aufquellen[17].

Einwirkung von Alkalien: Gegenüber Alkali sind Carubin und Guaran recht resistent. Erst bei erhöhter Temperatur kann ein Kettenabbau beobachtet werden. Hingegen beeinflußt ein Zusatz von Natronlauge die Viskosität der wäßrigen Lösungen bedeutend; dies ist vor allem an Carubinlösungen untersucht worden. Carubinlösungen zeigen bei geringen Zusätzen an Natronlauge (bis 0,5-n) eine Abnahme, bei weiteren Zusätzen eine starke Zunahme der Viskosität, die sogar die Ausgangsviskosität der Lösung stark übertrifft. Eine Koagulation tritt erst bei sehr hohen Alkalikonzentrationen ein (Fig. 2). Die Änderungen der Viskosität sind reversibel und können durch Neutralisation mit Salzsäure rückgängig gemacht werden. Es ist denkbar, daß Alkali die Polarität der Hydroxylgruppen der Fadenmolekeln erhöht und dadurch die intermolekularen Anziehungskräfte verändert.

[14] I. G. Farbenindustrie AG., Engl. P. 498149 (1939), ref. in Chem. Zbl. *1939*, I, 4866; I. G. Farbenindustrie AG., Franz. P. 838184 (1939), ref. in Chem. Zbl. *1939*, I, 4698; W. Ziese, F. Ebel und A. Schneevoigt, U. S. P. 2190179 (1940), ref. in Chem. Abstr. *34*, 4189 (1940); K. M. Gaver, E. P. Lasure und D. V. Tiessen, U.S.P. 2572923 (1951).

[15] O. A. Moe, U.S.P. 2477544 (1949), 2520161 (1950), 2599771 (1952).

[16] O. A. Moe, U.S.P. 2461502 (1949), 2520161 (1950); O. A. Moe, S. E. Miller und M. I. Buckley, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 1325 (1952).

[17] Unveröffentlichte Untersuchungen, Agrikulturchemisches Institut der ETH, Zürich.

[18] C. L. Smart und R. L. Whistler, J. Polymer Sci. *4*, 87 (1949); J. Solms, Diss. ETH, Zürich 1951.

[19] J. F. Carson und W. D. Maclay, J. Amer. Chem. Soc. *70*, 2220 (1948).

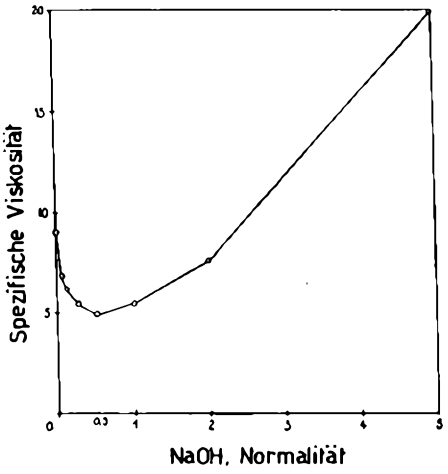


Fig. 2. Einfluß von Natronlauge auf die Viskosität wäßriger Lösungen von Carubin

Carubin-Konzentration 0,5%; Temperatur 20 °C.

Die Stabilität der Acetylderivate des Carubins gegenüber Alkali ist eingehender untersucht worden[20]. Die Acetylderivate haben eine gewisse Ähnlichkeit mit Salepmannan und Konjakumannan, die beide bereits von Natur aus Acetylgruppen enthalten. Die alkalische Verseifung der Acetylgruppen dieser hochpolymeren Verbindung kann durch eine Konstante für Reaktionen zweiter Ordnung beschrieben werden. Die Verseifung erfolgt sehr rasch, bedeutend rascher als etwa beim acetylierten Natriumpektat. Die Makromolekeln des Carubinacetylesters sind ungeladen. Die Hydroxylanionen können sich daher bedeutend leichter annähern als beim stark negativ aufgeladenen Natriumpektat. Aus dem gleichen Grunde wird die alkalische Verseifung des acetylierten Carubins durch Neutralsalzzusatz eher verlangsamt, während diejenige des acetylierten Natriumpektates stark beschleunigt wird. Der Neutralsalzzusatz bewirkt eine Verminderung des elektrokinetischen Potentials des Natriumpektates (Tab. 4).

Tab. 4. Einfluß von Neutralsalz auf die alkalische Verseifung von acetylierten Polysacchariden

Carubin: 1 Acetylgruppe pro 2,5 Hexosebausteine
Konzentration pro Liter wäßriger Lösung: 0,010 Äq. Acetylester, 0,031 Äq. NaOH

Na-Pektat: 1 Acetylgruppe pro 0,75 Uronsäurebausteine
Konzentration pro Liter wäßriger Lösung: 0,013 Äq. Acetylester, 0,040 Äq. NaOH

Reaktionstemperatur 28 °C

Zusatz	Carubin	Na-Pektat
	k_2[Äq.$^{-1}$ sec^{-1}]	
0	0,342	0,036
0,1-n NaCl	0,270	0,065
0,1-n KCl	0,270	0,063

[20] J. Solms, Diss. ETH, Zürich 1951; Chimia *6*, 92 (1952).

Einwirkung von Mineralsäuren: Carubin und Guaran werden in saurer Lösung bei erhöhter Temperatur rasch hydrolysiert. Die 1,4-glykosidischen Bindungen der Hauptkette sind stabiler als die 1,6-glykosidischen Bindungen der Seitenäste. Es können durch Behandlung mit 0,2-n Salzsäure bei 100 °C die Galaktoseseitenäste selektiv abgespalteu werden[21]. Die Hydrolyse der Glykosidbindungen zwischen den Mannosebausteinen des Guarans ist durch eine Konstante für Reaktionen erster Ordnung beschrieben worden. Aus Partialhydrolysaten des Guarans konnten die Disaccharide 4-(β-D-Mannopyranosyl)-β-D-mannopyranose und 6-(α-D-Galaktopyranosyl)-β-D-mannopyranose isoliert werden[22].

Einwirkung von Enzymen: Im Keimling der Samen von *Ceratonia siliqua* und von *Cyamopsis tetragonoloba* sowie in zahlreichen Mikroorganismen finden sich Enzyme, die die glykosidischen Bindungen der beiden Polysaccharide spezifisch hydrolysieren können[23]. Dabei dürften in den meisten Fällen die gleichen Enzyme sowohl Carubin als auch Guaran angreifen können.

Carubin wird durch eine Carubinase des Handels («Helisol» der Schweiz. Ferment AG., Basel) bei einem *p*H von 4,0 sehr rasch abgebaut. Der Angriff der Fadenmolekeln erfolgt statistisch. Die Reaktion kann nicht durch eine Reaktionskonstante erster Ordnung beschrieben werden. Vielmehr nimmt k_1 mit der Zeit ab. Aus den partiell abgebauten Lösungen können durch fraktionierte Fällung Carubinbruchstücke verschiedenen Gehaltes an Mannose und Galaktose isoliert werden. Im Enzympräparat konnten zwei Komponenten nachgewiesen werden. Durch Behandlung mit Natronlauge wurde eine Enzymkomponente, welche die Mannosehauptkette zu spalten vermag, inaktiviert. Durch Einwirkung dieses behandelten Enzymes auf Carubin konnte ein großer Teil der Galaktoseseitengruppen spezifisch abgespalten werden, ohne daß die Mannosehauptkette angegriffen wurde. Die spezifische Abspaltung der Seitengruppen war mit einer Viskositätsverminderung der Lösung verbunden[24]. Diese Viskositätsverminderung muß auf eine Verknäuelung der Fadenmolekeln zurückgeführt werden. Bekanntlich behindern, wie Untersuchungen an Pektinsäure und Alginsäure gezeigt haben[25], Seitengruppen die freie Drehbarkeit der glykosidischen Bindungen der Hauptkette und verhindern eine Verknäuelung der Fadenmolekeln. Bei Abspaltung dieser Seitengruppen wird daher eine Verknäuelung der Fadenmolekeln und eine Abnahme der Viskosität der Lösung eintreten. Auch eine gegenseitige

[21] B. W. Lew und R. A. Gortner, Arch. Biochem. *1*, 325 (1943); F. Smith, J. Amer. Chem. Soc. *70*, 3249 (1948).

[22] R. L. Whistler und D. F. Durso, J. Amer. Chem. Soc. *73*, 4189 (1951).

[23] J. Effront, C. R. Acad. Franç. *125*, 116 (1897); R. L. Whistler, W. H. Eoff und D. M. Doty, J. Amer. Chem. Soc. *72*, 4938 (1950).

[24] H. Deuel, R. Leuenberger und G. Huber, Helv. Chim. Acta *33*, 942 (1950).

[25] H. Deuel und H. Neukom, J. Polymer Sci. *4*, 759 (1949); H. Deuel und G. Huber, Helv. Chim. Acta *33*, 10 (1950).

Annäherung der Fadenmolekeln wird durch Seitengruppen erschwert.

Aus dem Keimling von *Cyamopsis tetragonoloba* wurde ein Enzympräparat gewonnen, das Guaran bei einem *p*H von 4,4 bis 5,0 und bei 35 °C optimal abbaut. Das Enzympräparat, das aus mehreren Komponenten zu bestehen scheint, vermag Guaran nur bis zu 80 % zu hydrolysieren[26]. Aus Partialhydrolysaten konnten die Oligosaccharide 4-(β-D-Mannopyranosyl)β-D-mannopyranose, 4-[4-(β-D-Mannopyranosyl)-β-D-mannopyranosyl]-β-D-mannopyranose und 6-(α-D-Galaktopyranosyl)-β-D-mannopyranose isoliert werden[27].

Einwirkung von Oxydationsmitteln: Chlordioxyd und Natriumchlorit vermögen Carubin- und Guaranpräparate unter milden Bedingungen ohne wesentlichen Abbau zu bleichen[28].

Durch Perjodsäure wurden Carubin und Guaran unter milden Reaktionsbedingungen folgendermaßen angegriffen. Jeder Mannosebaustein der Hauptkette wird unter Verbrauch von einer Molekel Perjodsäure zwischen den C-Atomen 2 und 3 aufgespalten. Jeder Galaktoseseitenast wird unter Verbrauch von zwei Molekeln Perjodsäure zwischen den C-Atomen 2 und 3 sowie 3 und 4 angegriffen, wobei eine Molekel Ameisensäure gebildet wird[9]. – Wird die Oxydation in wäßriger Lösung bei einem *p*H von 4,5 bis 5,5 unter 10 °C vorgenommen, so können bereits kurze Zeit nach Zugabe der Perjodsäure ein starker Anstieg der Viskosität der Lösungen und die Bildung eines festen Gels beobachtet werden. Bei fortgeschrittener Oxydation findet wieder eine Verflüssigung des Gels und ein Rückgang der Viskosität statt. Diese Erscheinung kann als direkter Nachweis für die oftmals postulierte Ausbildung von Komplexen[29] zwischen den cis-ständigen Diolgruppen des Polysaccharides und der Perjodsäure gewertet werden. Demnach ist das Perjodation koordinativ vierwertig und bildet, bevor es zu einer Oxydation kommt, mit zwei Diol-Gruppen benachbarter Fadenmolekeln Didiol-Komplexe. Diese führen zu einer gelartigen Vernetzung des Polysaccharides. Nach erfolgter Oxydation zerfallen die Komplexe. Die Bildung von Perjodsäurekomplexen kann auch in Formamid beobachtet werden und führt zu einer sehr raschen und ausgeprägten Gelierung[17].

Eigenschaften

Löslichkeit und Viskosität: Carubin und Guaran sind in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Wasser können beide Verbindungen gelöst werden; sie zeigen ein verschiedenes Lösungsverhalten. Carubin ist in kaltem Wasser nicht vollständig löslich, quillt aber sehr stark. Wird die gequollene Dispersion erhitzt, so geht Carubin vollständig in Lösung, und es wird ein starker Anstieg der Viskosität beobachtet. Bei nachfolgender Abkühlung erfolgt ein weiterer Anstieg der Viskosität (Fig. 3). Dieses Verhalten des Carubins ist der Verkleisterung der Stärke in wäßriger Lösung ähnlich. Doch liegt Carubin nicht wie Stärke im pflanzlichen Gewebe in Form von Körnern vor.

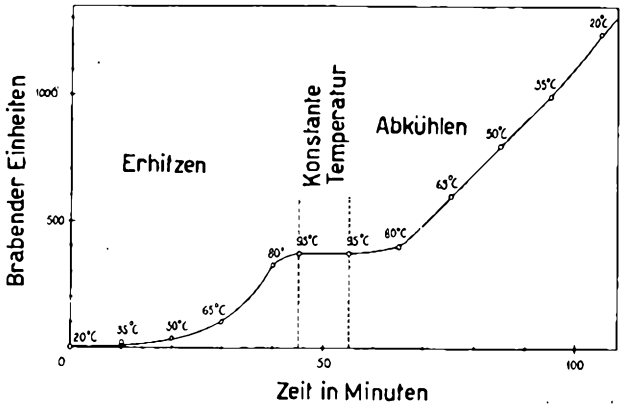


Fig. 3. Viskosität einer einprozentigen wäßrigen Carubindispersion bei verschiedenen Temperaturen, gemessen mit einem Brabender Amylograph

Guaran ist dagegen meistens vollständig in kaltem Wasser löslich; die Lösungen zeigen keine Verkleisterung. Dieser Unterschied im Lösungsverhalten kann auf den verschiedenen Aufbau der beiden Verbindungen zurückgeführt werden. Guaran besitzt zahlreichere Galaktoseseitenäste; diese verhindern eine starke Aggregierung der Fadenmolekeln und bedingen die gute Löslichkeit. Carubin besitzt bedeutend weniger Seitengruppen; die Fadenmolekeln besitzen daher ein großes Assoziationsvermögen und sind stärker verknäuelt. Carubin ist folglich schlecht wasserlöslich. Verbindungen, die nur aus einer Mannoseschauptkette bestehen, zeigen eine noch größere Assoziationstendenz. So ist z. B. deacetyliertes Salepmannan nicht mehr wasserlöslich[30].

Die Galaktomannane bleiben in kaltem Wasser stabil gelöst. Einprozentige Lösungen sind bereits außerordentlich hochviskos; fünfprozentige Lösungen sind meistens gelartig fest. Die Lösungen zeigen eine starke Abweichung vom HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz. Es muß daher angenommen werden, daß die Molekeln in der Lösung in stark gestrecktem Zustande vorliegen. Auch hier dürften die Seitengruppen den Knäuelungszustand beeinflussen.

Neutralsalze, wie z. B. NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $Th(NO_3)_4$, haben keinen Einfluß auf die wäßrigen Lösungen von Carubin und Guaran. Es kann höchstens eine geringe Zunahme der Viskosität beobachtet werden.

[26] R. L. WHISTLER, W. H. EOFF und D. M. DOTY, J. Amer. Chem. Soc. *72* 4938 (1950).

[27] R. L. WHISTLER und J. Z. STEIN, J. Amer. Chem. Soc. *73*, 4187 (1951); R. L. WHISTLER und CH. G. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 3795 (1952).

[28] A. J. HAUG, Tappi *32*, 410 (1949), ref. in Chem. Abstr. *43*, 9442 (1949); J. W. SWANSON, Tappi *33*, 77 (1950), ref. in Chem. Abstr. *44*, 4249 (1950); A. J. HAUG, Tappi *36*, 47, 53, 59, *62* (1953), ref. in Chem. Abstr. *47*, 10881, 10882 (1953).

[29] R. CRIEGEE, Sitz.-Ber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg, *69*, 25 (1934); P. F. FLEURY, J. E. COURTOIS und A. BIEDER, Bull. Soc. Chim. France *19*, 118 (1952).

[30] E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. *155*, 241 (1940).

Die Strömungsdoppelbrechung der wäßrigen Lösungen ist vor allem an Carubinlösungen untersucht worden. Sie zeigen eine ausgeprägte positive Strömungsdoppelbrechung. Mit steigendem Molekulargewicht nehmen die Doppelbrechung und der Orientierungswinkel zu. Mit steigendem Geschwindigkeitsgradienten nimmt die Doppelbrechung zu, während der Orientierungswinkel sich rasch einem Maximum nähert[31].

Koagulierbarkeit: Carubin und Guaran können aus ihren wäßrigen Lösungen durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln oder verschiedenen Elektrolyten geflockt werden. Beide Verbindungen zeigen ein weitgehend gleichartiges Koagulationsverhalten, welches u. a. zu ihrer Identifizierung dienen kann; sie werden durch geringe Mengen an Gerbsäure, Fehlingscher Lösung, Bleiacetat und Phosphorwolframsäure koaguliert[32]. Da beide Verbindungen keine dissoziationsfähigen Gruppen enthalten, muß angenommen werden, daß es bei einer Koagulation zur Ausbildung von Komplexen kommt. Die cis-ständigen Hydroxylgruppen an den C-Atomen 2 und 3 der Mannosebausteine und an den C-Atomen 3 und 4 der Galaktosebausteine dürften die Ausbildung von Komplexen besonders begünstigen. Es ist bekannt, daß nur Polysaccharide mit cis-Diol-Gruppierungen in alkalischem Milieu Cupri- und Boratkomplexe bilden können. Bei der Ausbildung von Kupferkomplexen wird sich je ein koordinativ vierwertiges Kupferion zwischen zwei Fadenmolekeln lagern und diese unter Ausflockung verknüpfen[33]. Ähnlich verhalten sich Berylliumsalze und Osmiumtetroxyd. Bei Zusatz von Borax zu Carubin- und Guaranlösungen kann keine Flockung beobachtet werden; es entstehen vielmehr, je nach Menge des Zusatzes, hochviskose, fadenziehende Pasten oder weiche Gele[34]. Die Gele können zerschnitten werden und wachsen wieder zusammen. Sie kleben nicht an Glas und zeigen keine Synärese. Das koordinativ vierwertige Boratanion wird hier mit zwei Diolgruppen benachbarter Fadenmolekeln instabile Didiol-Komplexe bilden, die die Entstehung eines lockeren dreidimensionalen Gelgerüstes bewirken. Die besonderen Eigenschaften der Gele können dadurch erklärt werden, daß die Haftpunkte nicht fixiert sind, sondern ständig gelöst und neu gebildet werden; es liegt also ein dynamisches Gleichgewicht vor. So kann das Gel auch durch Zugabe niedermolekularer Verbindungen mit Diolkonfiguration, wie z. B. Mannit oder Glycerin, verflüssigt werden, da diese Verbindungen die Boratanionen abfangen[35]. Es ist angenommen worden, daß es sich bei dieser Reaktion um eine Bildung von Borsäureestern handelt. Die Instabilität der Bindungen deutet aber eher auf reine Komplexverbindungen, wie sie in Fig. 4 schematisch dargestellt sind. Ein ähnlicher Gelierungseffekt kann in Formamid nicht nur mit Borax, sondern auch mit Borsäure, Arsensäure, Antimon- und Wismutoxyd erzielt werden.

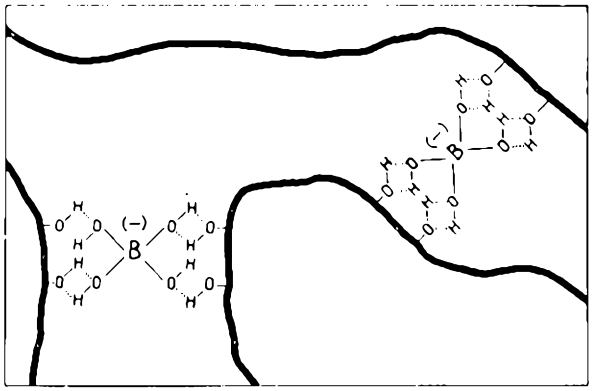


Fig. 4. Verknüpfung von Carubin- und Guarankettenmolekeln durch Borat (schematisch)

Ionenfixierung durch Komplexbindung: Wegen ihres Komplexbildungsvermögens verleihen die cis-ständigen Diol-Gruppen dem vernetzten, unlöslichen Carubin und Guaran die Eigenschaften eines spezifischen Adsorptionsmittels *(chelating resin)*. Es besitzt Selektivität für Borat- und Kupferionen[17].

Bildung von Gelen: Carubin- und Guaranlösungen vermögen selbst in hohen Konzentrationen keine eigentlichen schnittfesten Gele zu bilden. Hingegen steigern sie in Mischung mit anderen gelierfähigen Polysacchariden deren Geliervermögen bedeutend[36]. So haben

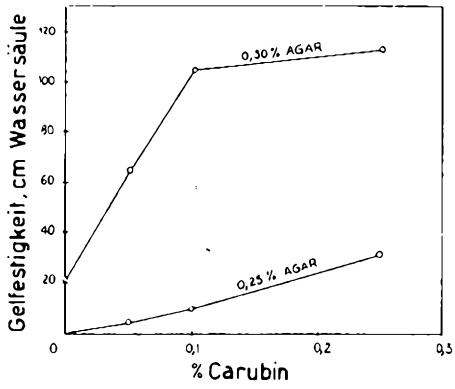


Fig. 5

Einfluß von Carubinzusätzen auf die Gelfesigkeit von Agargelen
Gemessen mit TARR-BAKER-Geltester bei 20°C

[31] W. PILNIK, Mitt. Lebensmitt. Hyg. *36*, 149 (1945); Ber. Schweiz. Bot. Ges. *56*, 208 (1946).

[32] M. B. JACOBS und L. JAFFE, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. *3*, 210 (1931); E. F. BRYANT, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. *13*, 103 (1941); P. E. RAMSTAD und C. A. ANKER, U.S.P. 2508726 (1950); O. WYLER, Mitt. Lebensmitt. Hyg. *41*, 46 (1950); G. E. OSBORNE und C. O. LEE, Bull. Nat. Formulary Comm. *19*, 4, 12 (1951); H. DEUEL und J. SOLMS, Kolloid Z. *124*, 65 (1951); M. A. EWART und R. A. CHAPMAN, Anal. Chem. *24*, 1460 (1952).

[33] H. DEUEL und H. NEUKOM, Makromol. Chem. *4*, 97 (1949).

[34] A. L. WILLIAMS, Analyst *53*, 411 (1928); R. HART, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. *2*, 329 (1930); O. A. MOE, S. E. MILLER und M. H. IWEN, J. Amer. Chem. Soc. *69*, 2621 (1947); J. W. SWANSON, Tappi *33*, 77 (1950), ref. in Chem. Abstr. *44*, 4249 (1950).

[35] H. DEUEL, H. NEUKOM und F. WEBER, Nature *161*, 96 (1948); H. DEUEL und H. Neukom, Makromol. Chem. *3*, 13 (1949).

[36] G. L. BAKER, J. W. CARROW und C. W. WOODMANSEE, Food Ind. *21*, 617, 711 (1949); G. E. OSBORNE und C. O. LEE, Bull. Nat. Formulary Comm. *19*, 4, 12 (1951); S. J. WERBIN, U. S. P. 2502397 (1950); H. DEUEL, G. HUBER und J. SOLMS, Experientia *6*, 138 (1950).

Carubin und Guaran einen günstigen Einfluß auf die Festigkeit von Carragheen-KCl-Gelen. Carubinzusätze erhöhen die Festigkeit von Agargelen bedeutend und verbessern auch deren mechanische Eigenschaften. So wird das Agargel durch Zusätze an Carubin fester und weniger brüchig und zeigt eine bedeutend verminderte Synärese (Fig. 5). Salepmannan, das im Gegensatz zu Carubin und Guaran keine Galaktoseseitenäste besitzt, hat nur einen geringen Einfluß auf die Gelierung von Carragheen und Agar. Das Geliervermögen anderer Verbindungen, wie z. B. Pektin oder Gelatine, kann durch Zusatz von Carubin nicht verbessert werden.

Verwendung

Carubin und Guaran werden für technische Zwecke zur Herstellung von Appreturen, zum Schlichten von Textilien, zur Herstellung von Zeugdruckfarben, zum Verleimen von Papier, zum Aufrahmen von Latex usw. verwendet. Verschiedene Derivate werden für die gleichen Verwendungszwecke vorgeschlagen und zeichnen sich u. a. durch eine bessere Kaltquellbarkeit und eine größere Alkalibeständigkeit als die Galaktomannane selbst aus[37].

Da beide Verbindungen Suspensionen von Tonmineralien unter Ausbildung stabiler Ton-Polysaccharid-Komplexe zu koagulieren vermögen[17], können sie für technische Zwecke zur Verfestigung von tonhaltigen Suspensionen oder zur Entfernung von tonhaltigen Verunreinigungen verwendet werden[38].

Carubin und Guaran finden ferner in der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie als Verdickungsmittel, Emulgator und Geliermittel, oft in Verbindung mit anderen Polysacchariden, Verwendung[39].

Carubin und sehr wahrscheinlich auch Guaran werden vom tierischen Organismus abgebaut, und sie werden gut vertragen[40]. Während Carubin bereits lange bekannt ist, stellt Guaran ein neu eingeführtes Produkt dar und wird erst seit kurzem, vor allem in den USA[41], gewonnen und verwendet.

Zusammenfassung

Carubin und Guaran sind Polysaccharide, die aus dem Endosperm der Samen von *Ceratonia siliqua* L. bzw. *Cyamopsis tetragonoloba* (L.) TAUB. durch einen Mahlprozeß gewonnen werden. Die Makromolekeln dieser Verbindungen bestehen aus Polymannoseschauptketten, die als Seitengruppen einzelne Galaktosebausteine tragen. Das Guaran ist reicher an derartigen Seitengruppen als das Carubin.

In der Literatur sind verschiedene Derivate, Ester und Äther der Galaktomannane beschrieben. Durch Säuren und spezifische Carbohydrasen lassen sich diese Polysaccharide partiell und völlig hydrolysieren. Guaran ist leichter wasserlöslich als Carubin. Beide Verbindungen liefern bereits bei geringer Konzentration hochviskose wäßrige Lösungen. Verdünntes Alkali erhöht die Viskosität der wäßrigen Lösungen stark. Durch Komplexbildung mit Cupriverbindungen, Borat, Perjodat, Osmiumtetroxyd usw. werden die Galaktomannane aus wäßriger Lösung ausgeflockt oder es kommt zur Gelbildung. Diese Polysaccharide können die mechanischen Eigenschaften von Agar-Agar- und Carragheen-Gelen wesentlich verbessern. Mit Formaldehyd oder Epichlorhydrin vernetzte Galaktomannane wirken als quellbare, selektive Adsorptionsmittel.

Carubin und Guaran und einige ihrer Derivate finden zufolge ihrer besonderen Eigenschaften für zahlreiche technische Zwecke Verwendung.

[37] G. Tagliani, J. Soc. Dyers Colourists *45*, 344 (1929); Melliand Textilber. *19*, 438 (1938); E. A. HAUSER und B. DEWEY, Ind. Eng. Chem. *33*, 127 (1941); R. HALLER, Schweiz. Chem.-Ztg. *28*, 440 (1945); B. W. ROWLAND, Paper Ind. *27*, 1398, 1400, 1402, 1404 (1945); H. KOLB, Textil-Praxis *2*, 210 (1947); C. L. MANTELL, *The Water Soluble Gums*, New York 1947; A. J. HAUG, Tappi *32*, 410 (1949), ref. in Chem. Abstr. *43*, 9442 (1949); J. W. SWANSON, Tappi *33*, 451 (1950), ref. in Chem. Abstr. *44*, 11095 (1950); H. NEUKOM und G. JUNGHANS, Textil-Rdsch. *8*, 30 (1953).

[38] G. TCHILLINGARIAN und C. M. BEESON, Petroleum Eng. *24* (4), B45 (1952); G. E. ATWOOD und D. J. BOURNE, Mining Eng. *5*, 1099 (1953).

[39] R. DEQUEKER, Pharm. Tijdschr. *14*, 158 (1936); W. A. KNIGHT und M. M. DOWSETT, Pharm. J. *136*, 35 (1936); E. KLAUSNER und K. BERGL, Franz. P. 832734 (1938), ref. in Chem. Zbl. *1938*, II, 4281; R. L. WHISTLER, Chem. Ind. *62*, 60 (1948); S. J. WERBIN, U. S. P. 2502397 (1950); G. E. OSBORNE und C. O. LEE, Bull. Nat. Formulary Comm. *19*, 4, 12 (1951); J. W. STEVENS und D. E. PRITCHETT, U. S. P. 2599519 (1952).

[40] F. HONCAMP und B. GSCHWENDNER, Landwirtsch. Jb. *40*, 731 (1911); A. BONDI und H. MEYER, J. Agric. Sci. *34*, 118 (1944); E. JOUIS, Ann. Agron. *12*, 59 (1942); J. C. KRANTZ, C. J. CARR und C. B. FARSON, J. Amer. Dietet. Assoc. *24*, 212 (1948), ref. in Chem. Abstr. *42*, 7388 (1948); R. BORCHERS und C. W. ACKERSON, J. Nutrition *41*, 339 (1950), ref. in Chem. Abstr. *44*, 8017 (1950).

[41] Federal Register (daily Ed.) *15* (156), 5231, § 25.2(c)(1), 5232 § 25.3(d) vom 12. August 1950; *16* (33) 1633 § 19.781(2), 1634 § 19.783 (b)(1) vom 16. Februar 1951.

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. H. MOHLER ist als Zürcher Stadtchemiker zurückgetreten. Zu seinem Nachfolger wurde Dr. H. FORSTER ernannt.

Prof. Dr. C. BURRI, ordentlicher Professor für spezielle Mineralogie und Petrographie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, wurde als ordentlicher Professor für spezielle Mineralogie und Petrographie an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich gewählt.

Die Königlich-Spanische Gesellschaft für Physik und Chemie hat Prof. Dr. A. STOLL (Basel) in Anerkennung seiner Leistungen auf dem Gebiete der pharmazeutischen Chemie zum Ehrenmitglied ernannt. D. W.

Das «Chemische Zentralblatt» hat im Januar 1954 seinen 125. Jahrgang begonnen. Gleichzeitig feierte der Herausgeber, Prof. Dr. M. PFLÜCKE, sein vierzigjähriges Jubiläum im Dienste dieses führenden Referatenorganes.

In Nürnberg starb am 19. Dezember 1953 Prof. Dr. Ing. FRIEDRICH MÜLLER, Geschäftsführer und Leiter der Forschungsabteilung der Elchem, Gesellschaft für elektrometallurgische und

chemische Forschung m. b. H. Professor MÜLLER war von 1949 bis anfangs 1952 in der Holzverzuckerungs-AG. Domat/Ems (Graubünden) als Physiko-Chemiker tätig.

Vom 27. bis 29. Oktober fand in Tübingen eine Tagung über die Verwendung von radioaktiven Isotopen in Chemie und Biochemie statt.

Im Photographischen Institut der ETH in Zürich fand am 9. Januar die Konstituierung der Schweizerischen Gemeinschaft für den Hochschul- und Forschungsfilm (SGHF) statt. Statutengemäß wirkt die SGHF für die Einführung und Entwicklung des Filmes als Hilfsmittel der Forschung und des Hochschulunterrichtes. D. W.

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

Präsident / Président: Dr. E. ZIEGLER, Direktor, Kemptthal ZH

Kassier / Caissier: W. BURRI, dipl. chem., Mühlematttstraße 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, Telephon (051) 329069

Beitrittsanmeldungen und Adressenänderungen sind an die Geschäftsstelle zu richten. Jahresbeitrag Fr. 25.–, Studenten Fr. 15.–, Firmenmitglieder Fr. 100.–, Chimia inbegriffen.

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. 25.—, étudiants fr. 15.—, 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

Generalversammlung 1954

Die Generalversammlung findet am *Samstagvormittag, den 24. April 1954*, im Technikum Winterthur statt. Nachmittags werden drei Kurzreferate zum Thema *Die Ausbildung des Chemikers am Technikum des Kantons Zürich in Winterthur* gehalten mit nachfolgender Führung durch die chemischen Abteilungen. Das genaue Programm erscheint in der nächsten Nummer.

Schweizerische Chemiker-Kammer

Die Schweizerische Chemiker-Kammer hat in ihrer Plenarsitzung vom 20. Februar 1954 mit Befriedigung von der Eröffnung des Schweizerischen Chemiker-Registers Kenntnis genommen und sodann verschiedene organisatorische Fragen behandelt, welche damit in Zusammenhang stehen.

Neue Mitglieder

Ammann Heinrich, dipl. Chemiker, c/o Reform-Chemie, Uerikon ZH
Baserga Emilio, dipl. Ing.-Chem., Haldenbachstr. 3, Zürich
Brugger Hugo, dipl. Ing.-Chem., Kongostr. 618, Suhr
Buchschacher Paul, cand. chem., Eschenweg 5, Zürich 11
Camilotti Angelo V., Dr., c/o Gherzi Textil Organisation, Löwenstr. 1, Zürich
Maggi AG., Kemptthal
Fleischmann Rudolf, dipl. Ing.-Chem., Universitätstr. 6, Zürich 6
Gäumann Andreas, Dr., Mattackerstr. 21, Zürich 11
Goldschmid Heinrich, dipl. Ing.-Chem., Lavaterstr. 87, Zürich 2
Goßweiler Alwin, dipl. Ing.-Chem., Lerchenbergstr. 10, Erlenbach ZH
Hopff Heinrich, Prof. Dr., Ränkestr. 5, Küsnacht ZH
Hug Hansruedi, dipl. Ing.-Chem., Zumikerstr. 22, Zollikon ZH
Lauber Konrad, dipl. Ing.-Chem., Grönegatan 32, Lund/Schweden
Lüssi Heinz, dipl. Ing.-Chem., Minervastr. 33, Zürich
Meyer Hans, dipl. Ing.-Chem., Höschgasse 54, Zürich 8
Meyer Walter jun., stud. Ing.-Chem., Seestr. 20, Thun
Morf Alfred, Dr., Rigistr. 9, Wohlen AG
Pally Edouard, Dr., 16, Villereuse, Genève
Pfeiffer Robert, dipl. Ing.-Chem., Frankengasse 26, Zürich 1
Roggero Rinaldo, dipl. Ing.-Chem., Schönheimstr. 14, Urdorf ZH
Schweizer Rudolf, dipl. Ing.-Chem., Steinbockgasse 1, Zürich 1
Steiner Rudolf, dipl. Ing.-Chem., Seeheim, Schmerikon SG
Stern-Benkler Leo, Dr., Bottensteinerstr. 9, Zofingen
Suchard Holding Société Anonyme, Services Techniques, Neuchâtel
Tiercy Jean F., dipl. Ing.-Chem., Bahnhofstraße, Naters/Brig
Walder Heinrich, Dr., Hochdorf LU
Weber Kurt, dipl. Ing.-Chem., Waffenplatzstr. 11, Zürich 2
v. Wietersheim Eugen, dipl. Ing.-Chem., Clausiusstr. 43, Zürich
Zwicky J. C. Heinrich, dipl. Ing.-Chem., «Sonnegg», Schindellegi SZ

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 16. Dezember 1953

F. SEEL (Würzburg), *Neue Ergebnisse der anorganischen Stickstoffchemie*

Unter besonderer Berücksichtigung neuester Ergebnisse gab der Vortragende eine ausführliche Darstellung seiner Arbeiten über die Chemie des Stickoxydions NO^+ («Nitrosylion»), welches die gleiche Elektronenkonfiguration besitzt wie die Moleküle N_2 und CO. Insbesondere in flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel lassen sich viele Umsetzungen mit Nitrosylverbindungen ausführen, welche als Reaktionen des NO^+-Ions zu deuten sind. So können z. B. durch doppelte Umsetzung von $NOSbCl_6$ mit Tetramethylammoniumsalzen starker Säuren viele Nitrosylsalze ausgefällt werden. Eine neue präparative Darstellungsmethode für *Dirhodan* beruht auf der Umsetzung einer Lösung von KSCN in flüssigem Schwefeldioxyd mit Nitrosylchlorid und nachfolgender Zersetzung des zunächst gebildeten Nitrosylrhodanids NO · SCN.

[In entsprechender Weise läßt sich aus Kaliumreineckeat über das Nitrosylreineckeat ein Komplex des Dirhodans, $(NH_3)_2(SCN)_3Cr \cdot NCS \cdot SCN \cdot Cr(NCS)_3(NH_3)_2$, herstellen.]

Viele Reaktionen wäßriger Lösungen von salpetriger Säure sind als Reaktionen von Nitrosylionen zu deuten, welche nach $NO \cdot OH + H^+ \rightarrow NO^+ + OH_2$ entstehen. Besonders deutlich wird dies bei der «Nitrit-Azid-Reaktion» ($NO_2^- + 2H^+ \rightarrow NO^+ + OH_2$, $NO^+ + N_3^- \rightarrow N_2O + N_2$), deren Geschwindigkeit allein von der Nitritkonzentration und der Wasserstoffionenaktivität, nicht aber von der Azidkonzentration abhängt.

Eine interessante Rolle in der Chemie des Nitrosylions spielen nach Untersuchungen des Vortragenden das *Nitrosylnitrat*, $NO \cdot NO_3$, und das *Dinitrosylperoxyd*, $(NO)_2O_2$, welche Gleichgewichtspartner des isomeren Distickstofftetroxyds, $O_2N \cdot NO_2$, sind. Das Nitrosylnitrat ist dafür verantwortlich zu machen, daß sich N_2O_4 bei vielen Umsetzungen so verhält wie ein gemischtes Anhydrid aus salpetriger und Salpetersäure. Das gelbe Dinitrosylperoxyd bildet sich als Primärprodukt bei der Umsetzung von Stickoxyd mit Sauerstoff. (Beim Einleiten von NO in flüssigem Sauerstoff fällt es gemeinsam mit N_2O_3 als grüner Niederschlag aus.)

«Modellversuche» in flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel ergaben, daß der Oxydationsvorgang beim Bleikammerverfahren im wesentlichen nach den Gleichungen

$$2NO^+ + SO_3^{2-} \rightarrow 2NO + SO_3 \qquad (I)^1$$

$$NO_2 + SO_3^{2-} \rightarrow NO + SO_4^{2-} \qquad (II)$$

verläuft. Die zweite Reaktion soll sich dabei nur in untergeordnetem Maße abspielen. Im Gloverturm werden die Nitrosylionen von der in der Schwefelsäure gelösten Nitrosylschwefelsäure (Nitrosyl-hydrogensulfat, $NO^+SO_4H^-$) geliefert, in den Bleikammern entstehen dieselben aus der salpetrigen Säure.

Schließlich gelang es, durch überzeugende Versuche das Rätsel der *blauen Schwefelsäure* zu lösen, welche beim Bleikammerprozeß unter extremen (für den Betrieb ungünstigen) Bedingungen entsteht. Der Vortragende wies darauf hin, daß jede Lösung eines Nitrosylsalzes durch Aufpressen von Stickoxyd in die Lösung eines «*Stickoxyd-Nitrosylsalzes*» übergeführt werden kann: $NO^+X^- + NO \rightarrow N_2O_2^+X^-$. Lösungen von $NO^+SO_4H^-$ in hochprozentiger Schwefel- oder Phosphorsäure enthalten nach dem Aufpressen von Stickoxyd (oder nach partieller Reduktion) $N_2O_2^+SO_4H^-$, Lösungen von $NO^+AlCl_4^-$ und $NO^+SbCl_6^-$ in flüssigem Schwefeldioxyd $N_2O_2^+AlCl_4^-$ bzw. $N_2O_2^+SbCl_6^-$. Alle diese Lösungen zeigen bei starkem Abkühlen den für blaue Schwefelsäure charakteristischen Farbwechsel Blau → Karminrot. (Hierdurch findet eine erstmals von W. Manchot[2] ausgesprochene Hypothese ihre Bestätigung, nach welcher die blaue Säure als Additionsprodukt von Stickoxyd an Nitrosylschwefelsäure zu betrachten ist.)

Autoreferat

[1] Vgl. auch E. Abel, Mh. Chem. *80*, 384 (1949); Helv. Chim. Acta *33*, 789 (1950).

[2] W. Manchot, Z. anorg. allg. Chem. *219*, 135 (1933).

Sitzung vom 13. Januar 1954

A. J. P. Martin (Medical Research Council, London), *Gas-Flüssigkeits-Chromatographie*

Zunächst besprach der Referent die Trennung von Fettsäuren und von Aminen mit Gas-Flüssigkeits-Chromatogrammen, wie sie von James und Martin in "The Analyst" (*77*, 915–32, 1952) zusammengefaßt ist. Sodann zeigte und beschrieb er einen Apparat, der es ermöglicht, den Unterschied der Dichten des Gases aus dem Chromatogramm und eines ständig strömenden Vergleichsgases zu bestimmen. Die Dichtedifferenz von zwei Gassäulen verursacht das Strömen einer kleinen lokalisierten Region von heißem Gas. Das Strömen kann durch die Temperaturschwankungen eines eingebauten Thermoelementes gemessen werden. Der Apparat ist empfindlich genug, um auf etwa ein Zwanzigstel eines Mikrogramms Dampf in 1 cm³ Stickstoff zu reagieren. Mit Hilfe dieses Apparates und unter Verwendung von Gas-Flüssigkeits-Säulen, mit Stickstoff als mobile Gasphase und verschiedenen verhältnismäßig schwerflüchtigen Flüssigkeiten als stationäre Phase ist es möglich, eine sehr große Zahl von flüchtigen chemischen Substanzen zu trennen. Gegenwärtig ist der Gebrauch des Apparates auf die Trennung von Substanzen mit einem Siedepunkt bis etwa 200 °C beschränkt, wobei, selbst bei sehr komplizierten Mischungen, wenige Milligramme genügen. Die erreichbare Trennschärfe ist derart, daß z. B. sechs der acht möglichen Isomere des Hexans leicht zu trennen sind. Da verschiedene chemische Gruppierungen von den stationären Phasen in verschiedener Weise beeinflußt werden, ist es möglich, Schlußfolgerungen in bezug auf die Struktur unbekannter Substanzen zu ziehen. Weil im übrigen das Verhalten homologer Reihen ein sehr einfaches Gesetz befolgt, genügt die Beobachtung weniger Glieder der betreffenden Reihe, um die Eigenschaften der ganzen Reihe zu bestimmen.

Das Retentionsvolumen, d.h. das Volumen des Gases, welches von der Säule entweicht, bevor eine bestimmte Zone eluiert wird, ist charakteristisch für eine gegebene Substanz und eine gegebene flüssige Phase. Es genügt deshalb, wenige solcher Retentionsvolumina an Säulen mit verschiedenen flüssigen Phasen zu bestimmen, um die Identität einer Substanz eindeutig zu beweisen.

Die Retentionsvolumina sind leicht zu messen und geben Auskunft über die freie Lösungsenergie. Das Gas-Flüssigkeits-Chromatogramm ist somit zum Studium der Lösungsenergien gut geeignet. Man hofft, später noch gründlichere Untersuchungen darüber zu machen.

Es besteht ferner die Möglichkeit, das Gas-Flüssigkeits-Chromatogramm für die präparative Isolierung einiger Gramme Substanz zu gebrauchen. Die Mengen, welche bei gegebener Säulengröße verarbeitet werden können, hängen hauptsächlich von der verlangten Trennschärfe ab.

(Nach dem englischen Autoreferat) D. W.

Sitzung vom 27. Januar 1954

Th. Wieland (Frankfurt am Main), Neue Derivate von Aminosäuren

Die nachstehend besprochenen Aminosäurederivate stehen alle in mehr oder weniger engem Zusammenhang mit dem auf diesem Gebiet der Chemie besonders interessierenden Thema der Synthese der Peptidbindung. Hierfür gibt es zwei prinzipielle Methoden: 1. Acylierung eines Aminosäure- oder Peptid-Anions oder Esters mit einem an der Carboxylgruppe aktivierten Derivat (Chlorid, Azid, Anhydrid usw.) einer Aminosäure oder eines Peptids oder 2. Reaktion eines an der NH_2-Gruppe aktivierten Aminosäure- oder Peptidesters (Isocyanat, Phosphorigsäure-Derivat) mit einer am N-geschützten Aminosäure- oder einem ebensolchen Peptid. In diesem Vortrag wurde nur auf einige unter 1. genannten Reaktionen Bezug genommen und zuerst eine Übersicht über die zum Schutze der Aminogruppe geeigneten, leicht abspaltbaren Gruppen gegeben. Neben den bereits beschriebenen Gruppen, wie Carbobenzoxy-, Phtalyl-, p-Toluolsulfonyl-, o-Nitrophenoxyacetyl-, Chloracetyl-, Trifluoracetyl- und Triphenylmethyl-, wurde im Laboratorium des Vortragenden auch der Indolylacetylrest untersucht (mit H. Hörlein), der sich durch Bestrahlung mit dem Licht einer Hg-Hochdrucklampe als Indol und Skatol abspalten läßt.

Zur Aktivierung der Carboxylgruppe für eine nachfolgende Peptidverknüpfung wurden besonders Thioester eingehend untersucht. Die Derivate aus N-Acyl-aminosäuren und Thiophenol (Acylthiophenole) sind über das Anhydrid mit Äthylkohlensäure (Anhydridmethode Th. Wieland, R. A. Boisson-

NAS, J. R. VAUGHAN) durch Reaktion mit dem aromatischen Mercaptan in Gegenwart einer tertiären Base leicht zugänglich. Läßt man Thiophenol unter analogen Bedingungen auf N-Acyl-glutaminsäureanhydrid einwirken, so kann die Aufspaltung des Anhydrids an zwei verschiedenen Stellen stattfinden, wobei Thiophenylester an der α- oder γ-Carboxylgruppe entstehen. Eine genauere Untersuchung (mit H. WEIDENMÜLLER) hat ergeben, daß das Verhältnis α:γ-Derivat von der Stärke der zugesetzten tertiären Base abhängt, indem es bei Carbobenzoxyglutaminsäureanhydrid für Triäthylamin 1:4, für Dimethylanilin 2:3 und für Pyridin 3:2 beträgt. N-Phtalylglutaminsäureanhydrid wird in allen Fällen ganz vorwiegend zum γ-Ester aufgespalten.

Von besonders universeller Anwendbarkeit haben sich diejenigen Aminosäure- und Peptid-Derivate des Thiophenols erwiesen, bei denen die Aminogruppe nur durch Salzbildung geschützt ist (Aminoacyl- oder Peptidyl-thiophenol · HCl). Diese Salze sind in der Lage, den an den Schwefel des Thiophenols gebundenen Acylrest in schwach alkalischer Lösung entweder auf $-NH_2$-Gruppen oder auf andere -SH-Gruppen zu übertragen. Im ersten Fall entstehen neue Peptide, wenn eine zweite Aminosäure im Überschuß vorhanden ist (W. SCHÄFER). Tripeptidthiophenylester ergeben durch Polykondensation Peptide mit 27–30 definiert angeordneten Bausteinen (H. BERNHARD). Die andere Übertragungsreaktion auf den Schwefel anderer Thiole verläuft besonders glatt. Läßt man z. B. S-Alanylthiophenol in Pyridin-Wasser mit Cystein reagieren, so erfolgt in einigen Minuten bei Zimmertemperatur die Bildung von N-Alanylcystein (H. LAU). Die Reaktion besteht in einer Alanylübertragung auf die -SH-Gruppe des Cystein, von wo aus der Ananylrest in rascher intramolekularer Acylwanderung auf die räumlich ideal benachbarte $-NH_2$-Gruppe derselben Molekel übergeht. Diese besonders leicht verlaufende Peptidsynthese, in der eine auch biologisch mögliche Reaktion vermutet wird, läßt sich auf Cysteinylpeptide ebenfalls zur Anwendung bringen.

Bietet man als Akzeptor für die «aktivierte» Aminosäure Glutathion, so erfolgt die Bildung von S-Aminoacylverbindungen dieses Tripeptids. Diese zeigen, wie alle Substanzen dieses Typs, ein Absorptionsmaximum bei etwa 235 mμ (H. KÖPPE). Durch Beobachtung des Extinktionsabfalls läßt sich die Spaltung solcher Verbindungen exakt verfolgen. Es hat sich gezeigt, daß sie sowohl durch Leberextrakte als auch durch HCO_3^--Ionen rasch gespalten werden. Die letztere Reaktion, die an allen untersuchten S-α-Aminoacylverbindungen beobachtet werden kann, scheint über eine N-Carbaminat-Zwischenstufe zu verlaufen (H. LAMBERT). Eine in stärkerem Alkali auftretende Extinktionszunahme wurde als von der Absorption des Mercaptid-Ions herrührend erkannt, die einen ähnlichen Gang wie die der S-Acylgruppierung -S–CO- hat, aber stärker ist. Da nur $R\text{-}S^{(-)}$, nicht aber R–S–H bei 235 mμ stark absorbiert, läßt sich durch Messung der Absorption bei verschiedenen pH-Werten der pK-Wert der Dissoziation: $R\text{-}S\text{-}H \rightleftharpoons R\text{-}S^{(-)} + H^{(+)}$ feststellen. Ebenso lassen sich Autoxydationen an -SH-Verbindungen optisch verfolgen, da die -S–S-Gruppierung nicht nennenswert absorbiert.

Die Umsetzung von S-Aminoacyl-Derivaten des Thiophenols mit H_2S in schwach alkalischer Lösung liefert die neue Körperklasse der Thioaminosäuren (D. SIEBER). Nach dem für Thio-α-alanin beschriebenen Muster konnten sechs weitere Vertreter dieser Klasse hergestellt werden (W. BARTMANN). Diese sind, wie aus den Absorptionsspektren in neutraler, saurer und alkalischer Lösung hervorgeht, typische Zwitterionen: $H_3N^{(+)}\text{-}CH(R)\text{-}COS^{(-)}$ und nicht zu Peptidsynthesen verwendbar. Hingegen spaltet Thio-β-alanin schon bei Raumtemperatur H_2S ab unter Polykondensation mehrerer Moleküle (K. FRETER). Als Grund für diesen Unterschied im Reaktionsverhalten wird die Tatsache angesehen, daß β-Aminosäuren als schwächere Säure zu einem meßbaren Anteil auch in einer unpolaren Form vorliegen, die im genannten Falle als reaktionsfähige Thiolsäure: $H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}SH$ vorhanden sein muß. Diese Vorstellung konnte durch Vergleich der Absorptionsspektren von Thio-α- und -β-Alanin erhärtet werden.

Autoreferat

Basler Chemische Gesellschaft

Sitzung vom 17. Dezember 1953

H. ZOLLINGER, *Kinetik und Mechanismus der Azokupplung*

Die kinetische Untersuchung der Azokupplung basiert im wesentlichen auf drei grundlegenden Arbeiten: CONANT und PETERSON (1930) haben die Methodik der kolorimetrischen Bestimmung ausgearbeitet und die pH-Abhängigkeit ermittelt. WISTAR und BARTLETT (1941) konnten die in die geschwindigkeitsbestimmende Stufe der Reaktion eintretende Form der Azokomponente bei Aminkupplungen direkt, und damit indirekt auch die reagierende Form der Diazoverbindung (Diazonium-Ion), bestimmen. PÜTTER (1951) wies nach, daß bei Phenolkupplungen das Phenolat-Ion reagiert.

Die ursprüngliche kinetische Gleichung der Kupplung, welche GOLDSCHMIDT (1897) aufstellte, enthält die *stöchiometrischen* Konzentrationen der Reaktionspartner. Die verfeinerte Betrachtung der Kupplung und insbesondere die Behandlung technisch wichtiger Reaktionskomponenten (z. B. Aminonaphtolsulfosäuren, Aminophenole usw.) wird beträchtlich erleichtert durch Gleichungen, welche die effektiven Konzentrationen (genauer: Aktivitäten) der reagierenden Formen enthalten:

Phenolkupplungen: $\frac{d(Az)}{dt} = k\left[Ar\text{–}\overset{+}{N}\equiv N\right]\left[R\text{–}O^-\right]$

Aminkupplungen: $\frac{d(Az)}{dt} = k\left[Ar\ \overset{+}{N}\equiv N\right]\left[R\ \ NH_2\right]$

Darin treten nur die Konzentrationen des Diazonium-Ions und der basischen Form der Kupplungskomponente auf. Die Konstante k ist von allen Konzentrationen (auch H^+!) unabhängig. Aus diesen Gleichungen läßt sich der optimale pH-Bereich für jede Kupplung in einfacher Weise bestimmen.

Der Einfluß der Art des Reaktionsmediums und darin gelöster Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt und auf seine physikalisch-chemischen Grundlagen (Dielektrikumswirkung, Salzeffekte) zurückgeführt. Auf diesem Wege läßt sich ein *direkter* Nachweis der reagierenden Form der Diazoverbindung geben. Die Ursachen für das von der Theorie scheinbar abweichende Verhalten einzelner Kupplungskombinationen werden diskutiert.

Die Frage der Ausbeute an Azokörper hängt im wesentlichen vom Verhältnis der Kupplungsgeschwindigkeit zu derjenigen der Summe aller Zersetzungsreaktionen der Diazoverbindung ab. Diese beiden Geschwindigkeiten lassen sich meistens in *einem* kinetischen Versuch bestimmen. An einem Beispiel wird gezeigt, wie aus der verschiedenartigen Abhängigkeit der Kupplung und Zersetzung von der Ionenstärke eine Ausbeuteerhöhung durch Salzzusatz bewirkt werden kann.

Durch Einführung von Substituenten am aromatischen Ring des Diazobenzols wird seine Reaktionsfähigkeit in gesetzmäßiger Weise verändert. Daraus lassen sich Schlüsse ziehen über die Temperaturabhängigkeit der untersuchten Kombinationen, die Möglichkeit der Herstellung isomerenfreier Azokörper bei Aminonaphtolkupplungen usw.

Mit physikalisch-organischen (insbesondere kinetischen) Methoden läßt sich also nicht nur der Mechanismus der Kuplungsreaktion bestimmen, sondern es können damit Erkenntnisse für die Ermittlung optimaler Reaktionsbedingungen bei Labor- und Betriebsansätzen gewonnen werden. Diese Methoden dienen als Ergänzung zu präparativen und verfahrenstechnischen Ausarbeitungen.

Autoreferat

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Elektrochemisches Praktikum. Von ERICH MÜLLER. 9. Auflage, bearbeitet von H. REUTHER. XVI + 384 Seiten. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1953. Gebunden Fr. 14.42. –. Wenn ein Buch, wie das vorliegende, über vierzig Jahre nach der ersten Auflage in einer neunten erscheint, und wenn zudem diese bloß zweieinhalb Jahre nach der achten notwendig wird, folgt zweifellos daraus, daß es einem Bedürfnis entspricht und daß auf dem betreffenden Gebiet ein besseres oder auch nur gleichwertiges Werk nicht existiert. Es dürfte sich erübrigen, dem Buche eine besondere Empfehlung mitzugeben oder auf seinen Inhalt näher einzutreten. Dagegen seien einige Bemerkungen mehr grundsätzlicher Art gestattet. Das Buch ist laut Vorwort als Praktikumsanleitung gedacht. Nun ist eine Praktikumsaufgabe dann am förderlichsten für den Studenten, wenn sie sowohl in experimenteller wie auch in theoretischer Hinsicht bis an die Grenzen seines Könnens geht. Zu leichte Aufgaben bedeuten bei der heutigen Stoffbelastung des Unterrichts unverzeihliche Zeitverschwendung. An den meisten Universitäten und technischen Hochschulen wird ein elektrochemisches Praktikum wohl erst in vorgerückteren Semestern in den Studienplan eingeschaltet. Unter dieser Voraussetzung sind aber viele Versuche gerade des ausführlichsten Kapitels (III, A: Einige grundlegende Gesetze) zu elementar und zu sehr im Qualitativen verhaftet. Ferner möchte man erwarten, daß ein solches Praktikum den Studenten an moderne Methoden, Ergebnisse und Probleme heranführt. Obschon der Bearbeiter des Buches, H. REUTHER, schon der achten Auflage Versuche über *p*H-Messung, Überspannung und anodische Oxydation des Aluminiums und der neunten solche über amperometrische Titration und Polarographie eingefügt hat, bleibt doch eine Reihe von Wünschen unerfüllt. Auch das Bestreben, «mit möglichst einfachen Hilfsmitteln auszukommen», erscheint, auf die heutige Zeit bezogen, etwas zu weit getrieben. Es ist sicherlich keine leichte Aufgabe, ein Buch so starker persönlicher, aber auch zeitgebundener Prägung, wie das *Elektrochemische Praktikum* von E. MÜLLER, durch bloßes Ergänzen und Umarbeiten dem Fortschritt der Zeit anzupassen. Vielleicht wäre es einfacher, eine entsprechende Praktikumsanleitung von Grund auf neu zu schreiben. K. HUBER

Chemisches Praktikum für Mediziner. Von H. BODE und H. LUDWIG. 9. Auflage. IX + 139 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1953. Geheftet DM 6.90. – Der angehende Mediziner findet in diesem kleinen Buch neben zahlreichen eingestreuten Vorbemerkungen und Erläuterungen die kurze Beschreibung einer großen Zahl einfacher qualitativer Versuche, 185 Aufgaben aus dem Gebiete der anorganischen Chemie und rund 100 aus der organischen Chemie. Was angenehm auffällt, ist die systematische, übersichtliche Gliederung des Textes, die knappe, aber klare Darstellung von Anleitungen und Erklärungen. Die vielen Strukturformeln tragen ihrerseits dazu bei, das Verständnis für den Reaktionsablauf beim Anfänger zu wecken. – Das Werk zwingt andererseits zu einer grundsätzlichen Stellungnahme, was den praktischen Chemieunterricht des jungen Mediziners anbelangt. Es darf wohl angenommen werden, daß vom Studierenden lediglich die Ausführung eines Teiles dieser Fülle von Reaktionen verlangt wird, daß er dafür aber bedeutend eingehender in die Theorie und Praxis der Maßanalyse (Urtiter, Titerstellung, Indikatoren usw.) eingeführt wird, als dies hierin (5½ Seiten) der Fall ist. Die quantitative Bestimmung zahlreicher Stoffe (in Blut, Harn usw.) spielt im klinisch-chemischen Laboratorium heute mehr denn je eine wichtige Rolle. Daher ist die gründliche Ausbildung in dieser Richtung eine dankbare Aufgabe und für die spätere Tätigkeit von großem praktischem Nutzen. H. AEBI

Die Praxis des organischen Chemikers. Von L. GATTERMANN. 34., neubearbeitete und erweiterte Auflage von H. WIELAND. 411 Seiten. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1952. Gebunden DM 26.–. – Der «Gattermann» erschien erstmals 1894 aus einem praktischen Bedürfnis heraus, um gleichzeitig eine größere Anzahl von Studierenden in das organisch-chemische Arbeiten einzuführen. Die wichtigsten Operationen werden derart beschrieben, daß der Anfänger auch in Abwesenheit des Assistenten selbständig arbeiten kann. Die präparativen Vorschriften sind mit theoretischen Erläuterungen versehen. Dieses System hat sich bestens bewährt und wurde von HEINRICH WIELAND, der seit mehr als zwei Jahrzehnten die Neuauflagen redigiert, beibehalten. Die vorliegende 34. Auflage wurde überarbeitet und somit wie auch durch die Aufnahme neuer Methoden verbessert. Darüber hinaus fand auch die neuere Elektronentheorie der chemischen Valenz in ihren Grundlagen in das Werk Eingang. Der «Gattermann» ist seit Jahrzehnten ein unentbehrliches Hilfsmittel des organischen Laboratoriums und bedarf keiner weiteren Empfehlung. H. MOHLER

Dictionnaire de Chemie / Fachwörterbuch für Chemie / Chemical Dictionary. Von J. FOUCHIER und F. BILLET. Rund 1100 Seiten. R.A.P.O., Wervereis, Baden-Baden 1953. Gebunden Fr. 51.50. – Man darf annehmen, daß die Mehrzahl der chemischen Fachliteratur in deutscher, englischer oder französischer Sprache geschrieben ist. Ein Fachwörterbuch in diesen drei Sprachen entspricht daher einem großen Bedürfnis. Es gibt bereits solche Werke, die große Dienste geleistet haben, doch nimmt darin die reine Chemie den Hauptplatz ein, während Nebengebiete nur als untergeordnet betrachtet werden. Die wissenschaftliche Vorbildung und die industrielle Erfahrung der Verfasser, beides Chemie-Ingenieure, befähigten sie jedoch, in ein viel weiteres Gebiet vorzudringen. Sie begnügen sich nicht damit, Wörter der eigentlichen Chemie aufzuführen, sondern sie haben es sich zur Aufgabe gemacht, auch eine große Anzahl in der täglichen Praxis vorkommender Ausdrücke wiederzugeben; im besonderen ist ein großer Teil der Ausdrücke aus dem Gebiet des "Chemical Engineering" aufgenommen worden. Die heutige Vielseitigkeit der organischen Chemie bringt große Schwierigkeiten mit sich in bezug auf die Benennung der Verbindungen. Die von internationalen Kommissionen aufgestellten Regeln werden immer komplizierter und rufen einer Vereinfachung. Die Verfasser wählten die «Sprache des Chemikers», d. h. sie verwenden neben den gebräuchlichen Namen einer Substanz ihre entwickelte chemische Formel. Das klar gegliederte, vorzüglich ausgestattete, handliche und mit einem gediegenen schwarzen Einband versehene Werk vom Format 14,8 × 21 cm wird Chemikern, Physikern und Industriellen wertvolle Dienste leisten. H. MOHLER

Imidazole and Its Derivatives, Part I. Vol. VI der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds". Von K. HOFMANN. XVIII + 447 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden $ 13.30. – Als Autor des dem Imidazol gewidmeten Bandes konnte der Herausgeber dieser Serie, A. WEISSBERGER, den bekannten, aus der Schweiz stammenden Chemiker KLAUS HOFMANN gewinnen, der heute eine Professur an der Universität Pittsburgh bekleidet. – Im ersten Teil des Buches werden die Herstellungsverfahren, physikalische, chemische und – soweit es biologisch wichtige Substanzen betrifft – auch pharmakologische Eigenschaften von folgenden Imidazolabkömmlingen besprochen: Imidazol, Aryl-, Alkyl-, Oxo-, Oxy-, Halogen- und Nitro- und Amino-Imidazole, darunter Histamin. Es folgen die entsprechenden Derivate des Benzimidazols und die Imidazolcarbonsäuren (Histidin). Schließlich finden auch die hydrierten Imidazole eine Behandlung. Dieser

etwa 300 Seiten umfassende allgemeine Teil des Buches ist klar und – nicht nur, wie der Verfasser beabsichtigte – lesbar, sondern recht interessant geschrieben. Sicherlich trifft dies nicht immer für alle derartigen Werke zu. Die willkommene Auflockerung, die die Präsentation des reinen Tatsachenmaterials erfahren hat, beruht nicht zuletzt darauf, daß für viele Umsetzungen unter Heranziehung der modernen qualitativen Elektronentheorie Reaktionsmechanismen vorgeschlagen und daß Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und physikalischen Eigenschaften diskutiert werden. Eine tabellarische, Namen, Schmelzpunkte und Literaturzitate enthaltende Zusammenstellung aller in den Jahren 1919–1950 beschriebenen Imidazolderivate stellt den zweiten Teil des Buches dar. Ältere Substanzen müssen im «Beilstein» nachgeschlagen werden. – Das Sachregister ist ausreichend; Druck und Ausstattung sind gut. Diese moderne Monographie kann daher zur Anschaffung empfohlen werden. H. SCHMID

Synthetic Methods of Organic Chemistry, Vol. 7. Von W. THEILHEIMER. XI + 450 Seiten. Verlag S. Karger, Basel 1953. Gebunden Fr. 62.70. – Die einzelnen THEILHEIMER-Bände stellen bekanntlich eine jährliche Sammlung von Zitaten wichtiger und neuer organischer Methoden dar. Die Tatsache, daß heute bereits der siebente Band vorliegt, zeigt, daß solche Werke einem Bedürfnis eines ziemlich weiten Chemikerkreises entsprechen müssen. Der Band 7 enthält zahlreiche Referate im wesentlichen von Arbeiten der Jahre 1950 und 1951. Die bewährte Symbolik erlaubt ein leichtes Auffinden einer bestimmten Methode; man wird diese in den meisten Fällen auch mit Hilfe des ausführlichen Sachregisters (die Bände 6 und 7 umfassend) finden. Dem Register ist ein deutscher Schlüssel beigegeben. Druck und Ausstattung sind gut. – Nach Ansicht des Referenten könnte die Auswahl der Zitate etwas rigoroser vorgenommen werden. Jedenfalls sollte alles vorgekehrt werden, um den Preis des Werkes, der für eine sich stets wiederholende Anschaffung einfach zu hoch ist, herabzusetzen. H. SCHMID

Organic Synthesis, Vol. 33 (1953). Von CH. C. PRICE. VI + 115 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1953. Gebunden $ 3.50. Der vorliegende Band der allseits bekannten und geschätzten *Organic Synthesis* bringt ausprobierte Herstellungsvorschriften von 40, zum größten Teil in früheren Bänden noch nicht aufgeführten Präparaten. Von den aliphatischen Präparaten sei etwa auf das Dimethylketen und das 3-Acetamino-2-butanon als Beispiel einer Aminoketonsynthese aus Aminosäure und Säureanhydriden hingewiesen. Wichtige aromatische Stoffe stellen p-Dimethylaminobenzaldehyd, Atropasäure und cis-Stilben dar. Auch der heterozyklischen Reihe entstammen mehrere Präparate (Thiophenabkömmlinge, Nicotinsäurenitril, Alloxanthin u. a. m.). Das Sachregister umfaßt das Material aus den Bänden 30–33. H. SCHMID

Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie. Von *H. Ewald und H. Hintenberger.* 288 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Gebunden DM 25.60. – Zu der Waage als dem wichtigsten quantitativ messenden Instrument des Chemikers, dessen Bedeutung LAVOISIER erkannt hat, gesellt sich mehr und mehr das Massenspektrometer, dem nach dem Vorgang des Physikers J. J. THOMSON der Chemiker F. W. ASTON die erste brauchbare Gestalt gegeben hat. Die Weiterentwicklung der Massenspektroskopie durch MATTAUCH und seine Schule in Europa sowie durch DEMPSTER, BAINBRIDGE-JORDAN, NIER und andere Forscher in Amerika hat Geräte geschaffen, denen wir täglich neue Erkenntnisse in der Chemie, Biochemie, Biologie und chemischen Technik verdanken. – Freilich ist ihre Anwendung nicht so einfach wie die der Waage. Damit sie sich unbestrittenes Heimatrecht in den genannten Gebieten erwerben können, ist eine gründliche Kenntnis ihrer Physik und technischen Möglichkeiten unerläßlich. Diese dem Leser in übersichtlicher und ansprechender Form zu vermitteln, ist das Anliegen des Buches von EWALD und HINTENBERGER (MATTAUCHS langjährigen Mitarbeitern). – Nach kurzem historischem Überblick wird die Ionenerzeugung, Ionenoptik und der Ionennachweis behandelt. Es folgt eine Beschreibung verschiedener Apparatetypen sowie ein Kapitel über genaue Massenbestimmungen und die für den Chemiker im Vordergrund des Interesses stehende Häufigkeitsmessung von Isotopen. Die Anwendungen für Atomgewichte, Isotopentrennung, Kernumwandlungen, geologische Probleme, Ionenbildungsprozesse und chemische Aufgaben bilden den Schluß. Jedem Kapitel ist eine sorgfältig zusammengestellte Literaturübersicht angefügt. – Man kann dem Buch nur weiteste Verbreitung wünschen. Es wird für jeden, der sich in das hochinteressante Gebiet einarbeiten oder einen Überblick über den Stand der Probleme erhalten will, schon wegen der Vielfalt der gestreiften Fragestellungen und den zahlreichen Hinweisen, schlechterdings unentbehrlich sein. Die Darstellung liest sich flüssig und regt zu eigener Weiterarbeit bei Einzelaufgaben an. So kann man diese erste deutschsprachige Massenspektroskopie als eine Bereicherung der für den Chemiker wichtigen Literatur nur lebhaft begrüßen. K. CLUSIUS

Zeit haben, frei sein. Von TH. BOVET. 56 Seiten. Verlag Paul Haupt, Bern 1953. Fr. 2.15. – Ein Psychotherapeut, Autor u. a. einer fünfbändigen Anthropologie, beschäftigt sich hier mit unserer «panischen Angst, Zeit zu verlieren». Das einzige, das wir nur einmal geben können, ist unsere Zeit. Den Slogan «Zeit ist Geld» bezeichnet er als Irrlehre. – Dr. med. THEO BOVET (Lausanne) schreibt von der Relativität der gelebten Zeit – ein Tag ist für den jungen Menschen länger als für den alten – doch behandelt er die Zeit als vierte Dimension *nicht*. Der Autor findet die Lösung des Zeitproblems in dessen Betrachtung aus höherer Warte, uns daran erinnernd, welche Bedeutung die biblischen Erzähler der Erfüllung der Zeit beigemessen haben. Unsere Zeit gehört Gott persönlich, denn er hat sie bestimmt; dies anzuerkennen, bewirkt eine tiefgreifende Umwandlung unseres Lebens. – Als erfahrener Praktiker mahnt uns Dr. BOVET, die besondere Struktur der Zeit für uns persönlich zu entdecken. Die Kunst des Lebens besteht darin, bestimmte Entschlüsse im geeignetsten Augenblick zu fassen. Es kommt nicht darauf an, möglichst viel Gutes zu tun, sondern das zu tun, was Gott jetzt von uns verlangt. – Hier liegt ein sehr anregendes Büchlein vor, das den Untertitel trägt: Zur Lebensgestaltung des modernen Menschen. E. Z.

Repetitorium der Chemie, Teil I: *Allgemeine Chemie.* Von H. REMY. VIII + 190 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1953. Gebunden DM 6.–. – Der bekannte Autor des zweibändigen Lehrbuches und des kürzeren Grundrisses der anorganischen Chemie hat als weiteres Werk ein Repetitorium der Chemie in drei Teilen verfaßt, von dem der erste Teil, Allgemeine Chemie, vorliegt. Er verfolgt darin das Ziel, dem Studierenden oder einem weiteren Kreis von Interessenten die wichtigsten Begriffe, Tatsachen, Gesetze und Anschauungen der Chemie in gedrängter und systematischer Ordnung vor Augen zu stellen. Das Schwergewicht ist auf eine in Worte gefaßte klare Formulierung gelegt. Für REMY ist die Chemie eine induktive Wissenschaft. Die Kapitel der Theorie der Gase, Flüssigkeiten und Lösungen, der Reaktionsgeschwindigkeit, des chemischen Gleichgewichtes und der Thermochemie nehmen deshalb einen breiteren Raum ein als die Kapitel über Atomtheorie und chemische Bindung. – Das Bändchen rekapituliert das Material, das sich der Studierende in den ersten Semestern aneignen muß, um sich beim späteren Studium mit Vorteil der spezielleren Werke der Chemie bedienen zu können. W. FEITKNECHT

Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie. 45.–47. Auflage. Von H. BILTZ, völlig neu bearbeitet von W. KLEMM und W. FISCHER. X + 191 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1953. Geheftet DM 10.80. – Die Autoren gehen, wie sie im Vorwort zu der vorliegenden Auflage betonen, vom Grundsatz aus: «Die Chemie ist in ihren Grundlagen eine induktive

Wissenschaft. Wir glauben deshalb, daß der im vorliegenden Werk eingeschlagene Weg, dem Anfänger die Vielfalt der chemischen Erscheinungen durch eine geordnete Auswahl von Reagensglasversuchen nahe zu bringen, nach wie vor der richtige ist.» Es ist sehr zu begrüßen, daß heute, wo vielfach gerade auch auf der Mittelschule eine Einführung in die Chemie auf andern Grundlagen versucht wird, von maßgebendster Seite der induktive Charakter der Chemie betont wird. Der Stoff ist so eingeteilt, daß die qualitativ-analytische Ausbildung mit der Einführung in die anorganische Chemie in einfacher Weise kombiniert werden kann. Dies bedingt, daß gewisse Seiten der anorganischen Chemie, wie etwa das Verhalten der elementaren Stoffe, etwas zu kurz kommen. Wünschenswert erscheint, daß bei einer späteren Auflage zum Teil etwas neuzeitlichere Formulierungen gewählt werden, so z. B. eine allgemeinere Verwendung von Ionengleichungen bei Reaktionen in Lösung und eine Mitberücksichtigung der BRÖNSTEDschen Säure-Basen-Theorie. W. FEITKNECHT

Quantitative anorganische Analyse in der Technik. Von F. SPECHT. 236 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Gebunden DM 17.80. – Der Autor hat seine Erfahrungen aus 25jähriger Tätigkeit in der chemischen Großindustrie in diesem Buch zusammengetragen. Die Analysen in der Technik werden in der Regel nach andern Gesichtspunkten ausgeführt als bei wissenschaftlichen Arbeiten. Die Zahl der zu bestimmenden Komponenten ist bei chemisch-technischen Produkten begrenzt. Die ausführlichen Analysenvorschriften umfassen (in der Reihenfolge des Buches): Probenahme und Bemusterung; *Fertigprodukte:* Laugen, Säuren, Carbonate, Alkalisulfate und -sulfite, Schwefelnatrium, Chlorgas, Chlorprodukte, technische Chloride, Chromgerbstoffe, Emailkörper; *Ausgangsprodukte:* verschiedene Rückstände, Vanadinschlacke, technisch wichtige Erze, Flußspat, technische Fluoride; *Betriebskontrolle:* Kamingas und gasanalytische Untersuchungen; *Verschiedenes:* Guanidinnitrat, Hydrazinhydrat, Nitrofiltertuch; Arbeitsvorschriften für die photometrische Bestimmung einiger gebräuchlicher Elemente; *Anhang:* Meßlösungen, Aufarbeitung von Rückständen. – Wenn auch die Auswahl auf Stoffe beschränkt wurde, die der Autor in der Praxis selbst bearbeitet hat, so liegt hier doch eine recht vielseitige Sammlung chemisch-technischer Analysenrezepte vor. Das Buch wird dadurch zu einem Nachschlagewerk, das in dieser handlichen Form in erster Linie den anorganisch-analytisch tätigen Chemikern und Laboranten von großem Nutzen sein wird. Aber auch im Unterricht kann es als Ergänzung zu den üblichen Lehrbuchmethoden eine wertvolle Bereicherung bringen, sei es bei der Ausbildung von Chemikern oder von Laboranten.
W. BUSER

Vorlesungen über Pharmazeutische Chemie und Arzneimittelsynthese für Studierende und Apotheker. 1. Band: *Anorganischer Teil.* Von W. HÜCKEL. XI + 406 Seiten. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1953. Geheftet DM 42.–, gebunden DM 45.–. – Der Titel besagt schon, daß das Buch vor allem für das Fachstudium der Pharmazeuten bestimmt ist. Glücklicherweise hat sich der Autor bei der Auswahl des Stoffes nicht nur auf die 6. Ausgabe des *Deutschen Arzneibuchs* (D.A.B. *6*, 1926) und die *Pharmacopoea Helvetica*, Editio quinta (Ph. H. *V*, 1934) gestützt, da beide Arzneibücher veraltet sind, sondern die Entwicklung seit 1934 mitberücksichtigt. – Im vorliegenden ersten Band werden die anorganischen Stoffe behandelt, welche von pharmazeutischem Interesse sind. Der analytischen Seite wird erfreulicherweise viel Raum geboten und der Reaktionsmechanismus der Bestimmungsmethoden an Hand von Gleichungen klar erläutert. Spezielle Erwähnung verdienen die allgemeinen Abschnitte, wie z. B. über maßanalytische Neutralisationsverfahren, welche den heutigen Auffassungen Rechnung tragen. Angaben über die Dosierung (Toxizität) und die Indikationen der besprochenen Stoffe bringen die Verbindung mit der Medizin, speziell der Pharmakologie. – Bei einigen Metallen werden schon in diesem Band organische Derivate erwähnt. Obwohl in vielen Lehrbüchern bei den Strukturformeln der aromatischen und alizyklischen Verbindungen die Ringe gleich gedruckt werden, wäre es aus didaktischen Gründen wünschenswert, bei aromatischen Verbindungen die Doppelbindungen konsequent einzufügen (Kapitel über Indikatoren, organische Arsen- und Quecksilberderivate), auch wenn sie in dieser starren Form nicht das richtige Bild für die 6π-Elektronen im Benzolkern geben. Vielleicht könnte diese Anregung im 2. Band *(Organischer Teil)* berücksichtigt werden. – Für Chemiker, welche sich der pharmazeutischen Chemie zuwenden, gibt das Buch einen guten Überblick und kann bestens empfohlen werden. A. BÜRGIN

Biochemistry and Physiology of Nutrition, Vol. I. Herausgegeben von G. H. BOURNE und G. W. KIDDER. XIII + 569 Seiten. Academic Press, Inc., New York 1953. Gebunden $ 13.–. – Die Herausgeber beabsichtigen periodisch erscheinende Zusammenfassungen von Ergebnissen der nachgerade auf sehr breiter Basis aufgebauten, vielseitigen experimentellen Ernährungsforschung, im Sinne ähnlicher auf anderen Wissensgebieten bereits bestehender Werke. Zwei geschichtliche Darstellungen stehen am Anfang des elf Beiträge umfassenden Bandes. E. P. CATHCART gibt eine historische Entwicklung der Ernährungswissenschaft, L. J. HARRIS eine treffliche, kurze Geschichte der Vitamine. Letztere sind Gegenstand weiterer Kapitel, indem TH. MOORE über fettlösliche und S. K. KON und J. W. G. PORTER über die Vitamine des B-Komplexes sorgfältig redigierte Artikel beisteuern. Hervorzuheben sind der Beitrag von T. H. JUKES über Vitamine und Hematpoiese und das ausführliche Kapitel über Vitamin C von B. B. LLOYD und H. M. SINCLAIR. Über Kohlenhydratstoffwechsel referiert T. L. SOURKES, über Fettstoffwechsel auf seine Weise A. C. FRAZER. Ausführlich und kritisch berichten H. BORSOOK und C. L. DEASY über Biosynthese der Proteine, A. MEISTER schrieb ein großes Kapitel über Aminosäuren. Schließlich sei noch auf den Artikel über Wasser- und Elektrolytstoffwechsel von R. L. ZWEMER hingewiesen. Autoren- und Sachregister umfassen an die hundert Seiten. – Die Herausgabe einer solchen Reihe nach Bedarf erscheinender Bücher über Ernährung vom biochemischen und physiologischen Standpunkt aus ist ein zu lobendes, sehr nützliches Unternehmen, dem der Erfolg nicht versagt bleiben dürfte. K. BERNHARD

Theoretische Chemie. Dritte, umgearbeitete Auflage. Von K. L. WOLF. XII + 742 Seiten. Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1954. Gebunden DM 38.–. – Das vorliegende Buch ist nach Inhalt und Form als sehr ungleichmäßig zu bezeichnen. Auf der einen Seite wird das Bestreben betont, die allgemeinen Gesetze und Zusammenhänge zu verstehen und zum Ausdruck zu bringen. Auf der andern Seite wird auf die Darstellung und die Benützung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie praktisch vollständig verzichtet. Der diesem Naturgesetz gewidmete Raum beschränkt sich auf höchstens 2 Seiten. Die Anwendung auf die Berechnung chemischer Gleichgewichte, das Wärmetheorem von NERNST sowie die elektromotorische Kraft galvanischer Ketten fehlt, während gleichzeitig, etwa auf dem Gebiete der Elektrochemie, die Leitfähigkeit von Lösungen ausgiebig besprochen wird. – Vom Verfasser des Buches als wichtig wird die Einführung des Begriffs eines *Gestaltatoms* bezeichnet. Es soll dies «die kleinste Menge einer Energieart, eines Stoffes oder eines Lebewesens sein, welche alle Qualitäten der betreffenden Energie, des betreffenden Stoffes oder der betreffenden Art zu tragen vermag, so daß mit gleichem Recht vom Gestaltatom des Eisens, der Muskelfaser, der Bohne und der Melodie gesprochen werden kann». Dem Referenten will es scheinen, daß ein solcher Begriff sehr unpräzis und problematisch ist und daß er, wenigstens bisher, zu keinerlei neuen Erkenntnissen oder Fortschritten geführt hat. Für viele Teile des Buches spielen aber diese meines Erachtens nicht sehr glücklichen Begriffsbildungen *keine Rolle.*

Die Darstellung bewegt sich dort in dem in der physikalischen Chemie sonst üblichen Rahmen, und das Buch kann in diesen Teilen als eine im wesentlichen richtige Darstellung von Struktur und Eigenschaften der Moleküle bezeichnet werden. Die bereits hervorgehobene Ungleichmäßigkeit macht sich dabei in der Weise bemerkbar, daß die Begründung von Zusammenhängen oft mit richtigem Ergebnis, aber mit Voraussetzungen, welche beim Anfänger nicht vorhanden sein können, versucht wird. Das Buch kann daher nur mit den geschilderten Vorbehalten, unter ausdrücklichem Hinweis auf die vorhandenen Lücken, als Einführung in die theoretische Chemie anerkannt werden. W. KUHN

Biochemical Preparations. Von E. E. SNELL. VIII + 128 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden $ 3.50. – Vor vielen Jahren hat eine Reihenfolge von Büchern begonnen, die unter der Bezeichnung *Organic Syntheses* jeweilen eine Auswahl sorgfältig ausprobierter Vorschriften zur Darstellung gewisser organischer Verbindungen enthalten. Ein sichtbares Analogon stellen offenbar die *Biochemical Preparations* dar, deren vorliegender dritter Band Angaben zur Gewinnung phosphorylierter Verbindungen, wie Diphospho- und Triphosphopyridinnucleotid, Pyridoxalphosphat, Pyridoxaminphosphat, Glucose-6-phosphat, ferner D-Isocitronensäure, Dioxyfumarsäure, Oxalessigsäure, Galacturonsäure usw. enthält. Ferner werden die Synthesen verschiedener Aminosäuren, z. B. der beiden Antipoden von Isoleucin, Alloisoleucin, Ornithin, Citrullin, von L-Kynurenin, Penicillaminhydrochlorid und schließlich von 2,4-Dinitrofluorobenzol und Elaidinsäure mitgeteilt. In einer Liste wird auf 64 biochemisch wichtige Verbindungen hingewiesen, deren Herstellung in den *Organic Syntheses* publiziert wurde. Solche Veröffentlichungen sind sehr zu begrüßen und werden, da sie ausgezeichnet bearbeitet und redigiert sind, mit Vorteil und Gewinn benützt. K. BERNHARD

Introduction to Chemistry. Von R. T. SANDERSON. X + 542 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 5.50. – Das vorliegende Buch ist als Einführung in die Grundlagen der Chemie gedacht und legt mehr Wert darauf, die Grundbegriffe exakt und anschaulich zu definieren als Eigenschaften und Verhalten der einzelnen Elemente und ihrer praktischen Anwendung zu bringen. Für die Erklärung der Aggregatzustände, des Ionisationspotentials, der Aktivierungsenergie, der chemischen Gleichgewichte usw. werden zum Teil sehr einfache Bilder gewählt, die selbst dem Laien verständlich sind. Diese Art der Darstellung mag vielleicht nicht ganz wissenschaftlich erscheinen, dürfte aber für eine elementare Einführung in die Chemie zu vertreten sein. Die gewählte Anordnung des Stoffes, der auch einige Grundlagen der organischen Chemie und die Geschichte der Chemie umfaßt, ist auf das Niveau der Anfänger eingestellt. Für diese ist das Buch infolge seiner Anschaulichkeit und Präzision der Begriffe eine wertvolle Einführung in die Chemie, so daß es für diesen Zweck wärmstens empfohlen werden kann. H. HOPFF

Analyse der Metalle, 2. Band: *Betriebsanalysen*, 1. und 2. Teil. Herausgegeben vom Chemikerausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e.V. 1. Teil: XI + 716 Seiten, 2. Teil: IV + 706 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1953. Gebunden: 2 Bände DM 114.–. – Der zweite Band «Betriebsanalysen» des Gemeinschaftswerkes *Analyse der Metalle* enthält wesentlich mehr, als der Titel vermuten läßt. Grundsätzlich sind diese beiden Teile (1. Teil: Aluminium bis Schwefel; 2. Teil: Selen bis Zirkonium und physikalisch-chemische Verfahren) eine Sammlung von analytischen Arbeitsweisen, wie sie gegenwärtig in den Laboratorien der deutschen Metallindustrie durchgeführt werden. Dabei sind sowohl die Möglichkeiten modernst eingerichteter als auch die einfacherer Laboratorien berücksichtigt. Neben bewährten älteren sind brauchbare neue Arbeitsmethoden beschrieben. Während der erste Band der *Analyse der Metalle* die «Schiedsverfahren» betrifft, die wohl mit hoher Genauigkeit, jedoch ohne Rücksicht auf den Zeitaufwand durchgeführt werden, behandelt der nun vorliegende zweite Band die rasche Ergebnisse liefernden «Betriebsanalysen». Es sind daher bei den einzelnen Verfahren der erforderliche Zeitaufwand und die Fehlerquellen angegeben. Der Abschnitt «Physikalisch-chemische Verfahren» beinhaltet die wichtigen Methoden der spektrochemischen Analyse, Potentiometrie, Polarographie und Photometrie. – Von Bedeutung und wertvoll sind überdies die weiteren Angaben, die diese beiden Bände enthalten. So wird nicht nur bei jedem Element über sein Vorkommen und den qualitativen Nachweis gesprochen. Vielmehr sind auch metallische und nichtmetallische Überzüge, ihre Prüfung und Untersuchung, behandelt. Auch den Inhalt der Kapitel Feuerfeste Baustoffe, Feste Brennstoffe, Heizöle, Industrielle Gase, Kesselspeisewasser und Beizereiabwässer wird der mit solchen Fragen beschäftigte Chemiker schätzen. – Das in Gemeinschaftsarbeit entstandene Werk gewährt durch die Fülle des Stoffes und die gründliche Behandlung nicht nur dem reinen Analytiker, sondern auch dem technischen Chemiker der Metallindustrie eine ständige Hilfe. Einer besonderen Empfehlung bedarf daher die *Analyse der Metalle* nicht. L. PIATTI

Chemisches Rechnen für Laboranten. Von W. HUBER. 81 Seiten. Verlag Helbing und Lichtenhahn, Basel 1953. Kartoniert Fr. 4.90. – Als Lehrmittel für Schule und Selbstunterricht wurde das vorliegende Büchlein im Auftrage der Lehrmittelkommission des Schweizerischen Verbandes für Gewerbeunterricht verfaßt. Die Einteilung und die Auswahl der Aufgaben, verbunden mit den notwendigen Erläuterungen und Beispielen, macht einen ausgezeichneten Eindruck und zeigt die Vertrautheit des Verfassers mit den Problemen des Rechenunterrichtes für Laboranten. Es ist nur zu wünschen, daß dieses neue Lehrmittel ausgedehnte Verbreitung finden wird. F. BARFUSS

Kolloidchemisches Taschenbuch. Von A. KUHN. 4. Auflage. XV + 519 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1953. Gebunden: DM 24.–. – Das Taschenbuch bringt einen umfassenden Überblick über das Gebiet der Kolloidchemie. Der Herausgeber beschränkt sich auf die Wiedergabe der wichtigen Ergebnisse der Grundlagenforschung und verzichtet absichtlich darauf, die Anwendungen der Kolloidforschung zu behandeln. – Der Inhalt zeichnet sich durch eine bemerkenswerte Reichhaltigkeit aus, die der Mitarbeit von insgesamt achtzehn namhaften Forschern zu verdanken ist. Er umfaßt folgende Hauptabschnitte: A. Stellung und Systematik der Kolloide. B. Entstehung der Kolloide. C. Kinetik der Kolloide. D. Optik kolloider Systeme. E. Grenzflächenerscheinungen an Kolloiden. F. Spezielle Systeme. G. Kolloide als Moleküle. – Die 4. Auflage erfuhr eine durchgreifende Neubearbeitung einiger Abschnitte. Durch eine neue Anordnung der Teilgebiete wurde eine strengere Systematik im Gesamtaufbau zu erreichen versucht. Ein übersichtliches Inhaltsverzeichnis sowie ein ausführliches Namen- und Sachregister dienen zur raschen Orientierung. – Das *Kolloidchemische Taschenbuch* erfüllt die ihm vom Herausgeber zugewiesene Aufgabe als Nachschlagewerk in mustergültiger Weise. Darüber hinaus verweist es den Leser durch zahlreiche Literaturzitate auf die Originalliteratur. Jeder an Kolloidchemie interessierte Wissenschafter sollte dieses Buch besitzen! H. AMMANN

Chemical Methods in Industrial Hygiene. Von F. H. GOLDMAN und M. B. JACOBS. X + 274 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden $ 3.75. – Die industrielle Hygiene hat in den letzten zehn Jahren in Amerika eine große Entwicklung durchgemacht; zahlreiche größere Betriebe, Versicherungen, Gesundheitsämter beschäftigen heute ihre eigenen Chemiker, die mit der Analyse der Atmosphäre am Arbeitsplatz beschäftigt sind. Die Untersuchung von Gasen, Dämpfen und Stauben, in welchen die toxische Komponente oft nur in

sehr geringen Mengen vorkommt, hat die Entwicklung von speziellen Arbeitsmethoden mit sich gebracht. – Dieses Handbuch gibt eine klare Zusammenstellung dieser Methoden, die in jedem Laboratorium durchführbar sind und die keine besonderen Instrumente, wie Polarograph, Spektrograph oder Röntgenapparat, verlangen. Die einleitenden Kapitel behandeln kurz die gebräuchlichsten Apparate zur Probeentnahme am Arbeitsplatz in der Industrie sowie die Methoden zur Bestimmung der Korngröße und Verteilung von Staubpartikeln. Dann folgen die speziellen Kapitel über die Bestimmung der freien Kieselsäure, die Analyse von anorganischen Komponenten und Gasen, allgemeine Methoden für flüchtige Lösungsmittel, die Bestimmung organischer Lösungsmittel und verschiedener Gase und Dämpfe. Die richtige Entnahme von Luftproben ist von großer Bedeutung, für jeden Stoff wird das gebräuchlichste Gerät, die Luftgeschwindigkeit und das Absorptionsmittel angegeben; die Analysen sind im Detail beschrieben, mit Beispielen und Berechnungen, die auf in der Praxis vorkommende Mengen hinweisen. Tabellen für 1952 über die maximal erlaubten Konzentrationen von Gasen, Dämpfen und Stauben und eine stichwortartige Zusammenstellung über die Methoden der Luftanalyse bilden den Abschluß des Buches. Der Aufbau entspricht im großen dem ausführlichen Werk von JACOBS, *The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents* (Interscience Publishers, Inc., New York 1949; Besprechung in Chimia 4, 123, 1950), ohne allerdings auf das industrielle Vorkommen, die Toxizität und die physiologischen Wirkungen der einzelnen Stoffe einzugehen. – Das vorliegende Buch kann Sicherheits- und Gesundheitsingenieuren, Fabrikärzten, Beamten von Gesundheitsämtern, Fabrikinspektoren, und allen Personen, die an der modernen Industriehygiene interessiert sind, wärmstens empfohlen werden. V. TURRIAN

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Bearbeitet von L.-W. HAASE. 180 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 12.40. – Ältere «Einheitsverfahren» finden sich heute wohl in den meisten Bibliotheken der Wasseruntersuchungslaboratorien. Der analytische Chemiker schätzt solche Handbücher, weil sie die in der Praxis längst bewährten Methoden für die täglichen, oft problemvollen Analysenarbeiten enthalten. Daher ist es begreiflich, weshalb sich die im Jahre 1935 von der Fachgruppe für Wasserchemie des Vereins Deutscher Chemiker erstmals in Ringbuchform herausgegebenen «Einheitsverfahren» allgemeiner Beliebtheit erfreuten und die jetzige Gruppe der Gesellschaft Deutscher Chemiker mit ihrem ausgewählten Mitarbeiterstab nötigten, die in den letzten Jahren verbesserten und neuen Methoden auf dem Gebiete der Wasserchemie zusammengefaßt in Ruchform als *Deutsche Einheitsverfahren* herauszugeben. Sie sollen dazu dienen, vergleichbare Untersuchungsergebnisse mit den besten derzeitigen Methoden zu liefern, ohne die selbständige Forschung und Anpassung an besondere Gegebenheiten zu unterbinden. – Der Vielfalt der Anforderungen Rechnung tragend, ist das Buch auch mit Methoden ausgestattet, welche die Bestimmung von Stoffen ermöglicht, die oft nur in geringsten Mengen in der Untersuchungsmaterie vorhanden sind und denen erst heute steigende Aufmerksamkeit geschenkt wird. Nach Beschreibung der Probenahmen und Sinnesprüfungen folgen physikalisch-chemische Methoden, dann die Bestimmung der Anionen und Kationen, wobei auch die Anwendung von Komplexonen berücksichtigt wird. Auch die Bestimmung der Nichtelektrolyte und der gelösten Gase wird aufgeführt. Der Behandlung oft heikler Probleme in der Abwasseranalytik wird sehr viel Platz eingeräumt und ferner der praktischen Untersuchung von Kesselspeise- und Kesselwässern Beachtung geschenkt. Schließlich folgen Richtlinien zur bakteriologischen Probeentnahme und einleitenden bakteriologischen Untersuchung, wobei auch die neuere Bestimmung von *Bacterium coli* mittels Membranfiltern Aufnahme gefunden hat. – Möge auch dieses neue, methodenreiche und übersichtliche Handbuch in allen Laboratorien, in welchen auf dem Gebiete der Wasseranalytik gearbeitet wird, Eingang finden, damit endlich verschiedene alte, unbrauchbare Methoden verschwinden und damit die Ergebnisse verschiedener Untersuchungsstätten besser miteinander verglichen werden können. H. ZÜLLIG

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Organic Crystals and Molecules. Von J. M. ROBERTSON. XI + 340 Seiten. Cornell University Press, Ithaca 1953. Gebunden $ 5.–.

Die Bedeutung des Blutchemismus. Von E. LEUPOLD. VI + 207 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954. Gebunden DM 48.–.

Kunststoffe in Amerika. Von K. MIENES. 59 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1954. Geheftet DM 4.80.

Kunststoff-Bestimmungstafel. Von H. SAECHTLING. 2. Auflage. Format 84 × 29,7 cm, gefalzt. Verlag Carl Hanser, München 1954. DM 2.–.

Der Äther und seine Wirbel. Von C. F. KRAFFT. 66 Seiten. Verlag Richard Schikowski, Berlin 1953. Broschiert DM 3.40.

Die zentralnervösen Wirkungen von Heilmitteln. Von E. ROTHLIN. 39 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954. Broschiert DM 2.40.

The Harvey Lectures, Series XLVIII. Herausgegeben von der Harvey Society of New York. IX + 273 Seiten. Verlag Academic Press, Inc., New York 1954. Gebunden $ 7.50.

Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. 2. Auflage. Von S. SIGGIA. X + 227 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 5.–.

Experimental Inorganic Chemistry. Von R. E. DODD und P. L. ROBINSON. XII + 424 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1954. Geheftet 42 s.

Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. 7 bis 9. Lieferung. Von G. BRAUER. Je 160 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1953. Geheftet je DM 21.–.

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. 6. und 7., völlig neubearbeitete Auflage. Von H. ULICH / W. JOST. XV + 343 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1954. Gebunden DM 18.–.

Organic Coating Technology, Vol. 1. Von H. F. PAYNE. LX + 674 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 10.–.

Thermoplastische und härtbare synthetische Kunststoffe. Von J. LANKEN. Rascher-Verlag, Zürich 1954. Geheftet Fr. 3.95.

Dechema-Werkstoff-Tabelle. 3. Bearbeitung. 2. Lieferung. Bearbeitet von E. RABALD und H. BRETSCHNEIDER. 100 Blatt. Verlag Chemie, Weinheim 1954.

Chemie und Technik der Vitamine. Von H. VOGEL. 3. Auflage. Bearbeitet von H. KNOBLAUCH. 2. Band: Die wasserlöslichen Vitamine. 2. Lieferung. Seiten 161–320. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1953. Broschiert DM 26.–.

Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. 4. umgearbeitete und erweiterte Auflage. Von WEIHRICH-WINKEL. VIII + 223 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1954. Gebunden DM 32.–, geheftet DM 29.50.

Organic Chemistry. 2. Auflage. Von R. C. FUSON und H. R. SNYDER. VIII + 544 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 6.50.

Principles of Color Photography. Von R. M. EVANS, W. T. HANSON und W. L. BREWER. XI + 709 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden $ 12.–.

Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten, Lebensmittel-Chemiker, Mediziner und Biologen. Von FISCHER-FREDERICHS-AWE. 10. Auflage. Lieferung 4. Seiten 385–512. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1953. Geheftet DM 16.40.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

In diesem ersten Bericht des Jahres 1954 sollen vorerst die Exportziffern der chemischen Industrie im abgelaufenen Jahr angeführt und zum Vergleich auch die Ausfuhrzahlen des Jahres 1952 beigefügt werden:

Warengruppe	1952	1953
	Exportwerte in 1000 Franken	
Pharmazeutika	292 400	308 351
Synthetische Riechstoffe . .	29 500	31 970
Chemikalien zu gewerblichem Gebrauch	94 800	101 233
Anilinfarben und Indigo . .	179 500	234 854
	596 200	676 408

Die gegen Ende 1952 feststellbare Zunahme des Exportes hat sich im Vorjahre fortgesetzt, so daß die Umsätze im Jahre 1953 wieder einen verhältnismäßig hohen Stand erreichten. Bei den Farbstoffen und den Textilhilfsmitteln ist der erneute Aufschwung vor allem der Überwindung der Krise, unter welcher die Textilindustrie der meisten Länder gelitten hatte, zu verdanken. In allen Sparten des Chemiesektors, ganz besonders aber bei den pharmazeutischen Produkten, hat sich auch die weiter fortschreitende Einfuhrliberalisierung durch die Mitgliedstaaten der OECE sehr günstig ausgewirkt. Im laufenden Jahr darf hier mit weiteren Fortschritten gerechnet werden. Bereits hat die Bundesrepublik Deutschland mit Wirkung ab 1. Februar 1954 ihre Freiliste erneut ausgedehnt. Liberalisiert wurde nun von unserem nördlichen Nachbarland vor allem auch ein großer Teil der Textilhilfsmittel. Die zunehmende Verbesserung der Zahlungsbilanz Österreichs, das ja zu einem Gläubigerland innerhalb der Europäischen Zahlungsunion geworden ist, läßt erwarten, daß auch dieser Handelspartner der Schweiz nun seinen Liberalisierungsverpflichtungen nachkommen und in den nächsten Monaten 75 % seiner Einfuhr von den Kontingentierungsfesseln befreien wird. Leider hat sich Frankreich trotz einer gewissen Erholung seiner Zahlungsbilanz und trotz wiederholten Aufforderungen der leitenden Organe der OECE noch nicht dazu entschließen können, die Reliberalisierung ernsthaft an die Hand zu nehmen. Die protektionistischen Kräfte, die sich gegen eine wirkliche Lockerung der Einfuhrrestriktionen wenden, scheinen in Frankreich nach wie vor außerordentlich stark zu sein.

Mit dem fortschreitenden Abbau der Einfuhrkontingentierung muß einem anderen Mittel der Importlenkung, nämlich der Zollpolitik, wieder vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Eine Zeitlang mußte befürchtet werden, daß verschiedene Länder die bisherigen Einfuhrhindernisse, die beseitigt werden, durch hohe Zollmauern ersetzen würden. Diese Gefahr kann nun wohl, wenigstens zum Teil, als weniger akut angesehen werden. Das einmal deshalb, weil gerade gegenwärtig im Rahmen des GATT erneut und sehr intensiv nach Mitteln und Wegen gesucht wird, die es ermöglichen würden, eine neue Phase der Zollsenkung einzuleiten. Ferner sind auch einzelne Länder, insbesondere die Bundesrepublik Deutschland, gegenwärtig im Begriffe, ihre Zolltarife im Sinne einer Senkung der Ansätze zu revidieren. In Österreich, das zurzeit mit der Ausarbeitung eines neuen Zolltarifs beschäftigt ist, mehren sich – gerade auch von offizieller Seite – die Stimmen, die für eine liberale Zollpolitik eintreten.

Es ist unverkennbar, daß die enge Zusammenarbeit in der OECE und in der Zahlungsunion das gegenseitige Verständnis unter den westeuropäischen Staaten doch wesentlich gefördert hat. In diesen Organisationen müssen die Mitglieder gemeinsam sehr konkrete Fragen mit weittragenden Auswirkungen behandeln und Lösungen finden, die allgemein tragbar sind. Nichts ist mehr geeignet als diese enge Fühlungnahme, um die Welle des Protektionismus, die in den Nachkriegsjahren beunruhigende Ausmaße angenommen hatte, einzudämmen.

In der Berichtsperiode haben nur mit einem unserer Handelspartner, nämlich mit Großbritannien, Wirtschaftsverhandlungen stattgefunden. Diese führten im wesentlichen zu einer Verlängerung des bisherigen Abkommens. Da Großbritannien im Verlauf des Jahres 1953 die Liberalisierung seiner Einfuhr wieder auf 75 % erhöhen konnte, war es möglich, die Liste der bilateralen Kontingente zu reduzieren. Von der britischen Reliberalisierung werden allerdings wichtige chemische Exporterzeugnisse nicht berührt. So sind insbesondere die Farbstoffe und die Textilhilfsmittel nach wie vor kontingentiert. Für die Pharmazeutika wurde die vor der britischen Zahlungsbilanzkrise geltende Liberalisierung bis jetzt nur zum Teil wiederhergestellt. Für zahlreiche pharmazeutische Erzeugnisse bestehen nach wie vor gewisse Einfuhrrestriktionen.

Mit Beschluß vom 28. Januar 1954 hat der Bundesrat die Einführung des gebundenen Zahlungsverkehrs mit Uruguay angeordnet. Diese Maßnahme war nötig geworden, weil ein großer Teil der uruguayischen Waren nicht mehr direkt, sondern über Drittländer in die Schweiz eingeführt wurden, da sich auf diese Weise unter Ausnützung des Dollar-Agios günstigere Importpreise erzielen ließen. Da aber auf diese Weise, wie erwähnt, die schweizerischen Direktimporte ständig sanken, reagierte Uruguay so, daß es für schweizerische Waren kaum mehr Einfuhrlizenzen erteilte. Die Einführung des gebundenen Zahlungsverkehrs soll nun wieder zu einer Normalisierung der Verhältnisse führen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrochemie

1. Gewinnung von Metallen

Walter M. Weil, Shaker Heights (Ohio, USA):

292145 (P 50). Chromherstellung durch Elektrolyse eines Chromchlorid enthaltenden Salzbades unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoff in das Bad.

Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Chippis (Schweiz):

293187 (P 48). Aluminium aus einer oberhalb der Schmelztemperatur des Aluminiums gehaltenen Schmelze, die mindestens 1 Mol Alkalichlorid auf 1 Mol Aluminiumchlorid und außerdem noch mindestens zwei weitere Chloride enthält.

2. Galvanische Metallüberzüge

Dr. W. Kampschulte & Cie., Solingen (Deutschland):

291214 (P 50). Hochglänzende Nickelüberzüge mittels eines Nikkelbades, das einen mehrwertigen ungesättigten Alkohol (z. B. Butindiol-1,4) enthält.

The City Auto Stamping Company, Toledo (Ohio, USA):

294029 (P 49). Kupfer-Zinn-Legierungen mittels eines Cupro- und Stanno-Verbindungen, Cyanid-, Pyrophosphat- und Orthophosphat-Ionen enthaltenden Bades, dessen *p*H-Wert zwischen 6,5 und 10,5 liegt.

3. Anodische Behandlung

Siegfried Junghans, Schorndorf (Württemberg, Deutschland):

292423 (P 48). Korrosionsfeste, porenfreie Oxydschicht auf Aluminium und Aluminiumlegierungen durch Behandeln in einem schmelzflüssigen, wasserfreien, keine OH-Gruppen aufweisenden Salzbad bei einer Temperatur oberhalb 140 °C und unter Freiwerden von Sauerstoff an der Anode.

Rolls-Royce Limited, Derby (Großbritannien):

292424 (P 49). Polieren von Aluminium und Aluminiumlegierungen in einem Elektrolyten, der 57,5 bis 77,5 Gewichtsprozent H_3PO_4, 3,0 bis 22,5 Gewichtsprozent CrO_3 und 15–25 Gewichtsprozent H_2O enthält.

Metallurgie

1. Herstellen von Metallen und Legierungen

Electric Furnace Products Company, Limited, Toronto (Canada) und New York (USA):

290367 (P 49). Chrom durch Erhitzen eines Pulvergemisches aus Chromoxyd und einem kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel im festen Zustand und Wiederholen der Erhitzung nach erneuter Pulverisierung unter vermindertem Druck.

291570 (P 49). Kohlenstoffarme Chromlegierung aus einem Chromerz und einem Reduktionsmittel aus Ferrochrom-silicium-aluminium unter Zusatz von Kalk, wobei der Gehalt des Reduktionsmittels an Silicium und Aluminium zur Reduktion des Erzes ausreicht.

Université Libre de Bruxelles, Brüssel (Belgien):

292861 (P 51). Uran durch Umsetzen eines Gemisches von Uraniumfluorid und einem anderen Halogen als Fluor mit einer zur Bindung der Halogene genügenden Menge eines Alkali- oder Erdalkalimetalles.

Chemical Construction Corporation, New York (USA):

293492 (50). Kupfer hoher Reinheit aus festem kupferhaltigem Material, wobei die nach erfolgter Auslaugung erhaltene Lösung mit metallischem Kupfer zur Cuprostufe reduziert wird und bei einer unterhalb 100 °C liegenden Temperatur mit CO gesättigt wird, worauf bei erhöhtem Druck über 100 °C mindestens 99,9prozentiges Kupfer ausgefällt wird.

Dr. Otto Laubi, Zürich (Schweiz):

294065 (51). Herstellung von Metallen und Legierungen durch Reduktion von sauerstoffhaltigen Metallverbindungen mit Wasserstoff, wobei der Wärmeaufwand für die Reduktion und die Wärmeverluste der gesamten Apparatur mindestens zum Teil durch Verbrennung von Wasserstoff gedeckt werden, welcher zusammen mit dem für die Reduktion des Ausgangsmaterials erforderlichen Wasserstoff zugeleitet wird.

2. Nichtmetallische Überzüge

Metallwerk Plansee GmbH., Reutte (Österreich):

291523 (P 50). Festhaftender, gasdichter Überzug auf über 1700 °C schmelzenden metallischen Werkstoffen durch Erzeugen eines Überzuges aus einer siliciumhaltigen Legierung, Oxydation derselben und Aufbringen einer weiteren, Siliciumdioxyd enthaltenden Oxydschicht, die bis zum glasartigen Niederschmelzen erhitzt wird.

Société Continentale Parker, Clichy (Seine, Frankreich):

293445 (P 47). Phosphatüberzug auf eisernen Oberflächen mittels einer Phosphatlösung mit einem *p*H-Wert zwischen 4,2 und 6 und einem Oxydationsmittel in solcher Konzentration, welche in einer Lösung von 15 g Mononatriumphosphat und 1 g Ferroionen mit einem *p*H-Wert von 4,2 innerhalb 15 Minuten bei 60 °C 0,1 bis 0,8 g Ferrionen per Liter bildet.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M. (Deutschland):

294030 (P 41). Phosphatüberzüge auf Metallen, insbesondere Eisen, Stahl und Zink, mit einer Phosphatlösung, deren *p*H-Wert derart eingestellt ist, daß bei einer Temperatur von höchstens 50 °C mindestens 90 % Phosphat enthaltende Schichten gebildet werden.

3. Reinigung und Korrosionsverhütung

Lorenzo Fantini, Peroso Argentina (Torino, Italien):

291524 (P 49). Rostbeständigmachen eiserner Gegenstände durch Eintauchen in eine in der Nähe des Siedepunktes gehaltene Lösung von Chromsäure oder chromsauren Salzen, welche außerdem kolloidalen Schwefel enthält.

Nitroglycerin Aktiebolaget, Gyttorp (Schweden):

293446 (P 50). Inaktivieren von Aluminiumpulver zwecks Vermeidung von dessen Reaktion mit Wasser, indem das Pulver mit Bichromaten behandelt wird.

Württembergische Metallwarenfabrik, Geislingen-Steige (Deutschland):

294031 (P 50). Reinigen von angelaufenen Metalloberflächen, indem die Oberfläche im Beisein eines Elektrolyten mit einem Pulver aus gegenüber dem zu reinigendem Metall unedleren Metall in Berührung gebracht wird.

Henkel & Cie., GmbH., Düsseldorf-Holthausen (Deutschland):

294351 (P 43). Entrostungsmittel in Pulverform, enthaltend ein Alkalibisulfat, ein Alkaliphosphit und ein Korrosionsschutzmittel (z. B. Chinolin).

294352 (P 50). Verminderung des Angriffes saurer Behandlungsflüssigkeiten auf Eisen, indem man die Säurebehandlung in Gegenwart von Alkylpyridiniumsalzen und wasserlöslichen Salzen der Rhodanwasserstoffsäure als Sparbeizmitteln durchführt.

W. Tschudi

Informations Informationen Notizie

Das *Achema-Jahrbuch 1953/55*, der europäische Katalog des chemischen Apparatewesens, erscheint in der zweiten Hälfte des Jahres 1954. Es wird allen namentlich angemeldeten Teilnehmern der Achema XI im Rahmen der Tagungsgebühr kostenlos geliefert.

Vortragstagung «Kautschuk», gemeinsam organisiert vom Schweizerischen Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) und vom Verband Schweizerischer Gummi- und Thermoplast-Industrieller (VSGT) am 30. April 1954 in der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich. Eröffnung (10.20 Uhr). Begrüßung durch Prof. Dr. E. Brandenberger. – Referate: 10.30 bis 11.15 Uhr: Dr. W. Hohl, *Natur- und synthetische Kautschuke und ihre wichtigsten Eigenschaften.* 11.20 bis 12.10 Uhr: Dr. R. Herzog, *Klassifikation der Kautschukvulkanisate – (Prüfmethoden und ihre Ergebnisse).* – 14.30 bis 15.30 Uhr: Studienassessor R. Ecker (Leverkusen), *Die statischen und dynamischen Verformungseigenschaften von Kautschukvulkanisaten und andern Hochpolymeren.* 15.40 bis 16.30 Uhr: F. Kappeler, *Kautschukvulkanisate als Dämpfungsmaterial im Maschinenbau.* Anschließend Diskussion für sämtliche Referate.

Third International Rubber Technology Conference London, organisiert von der Institution of the Rubber Industry (I. R. I.), findet vom 23. bis 25. Juni 1954 statt. Das definitive Programm wird später bekanntgegeben. R. Herzog

Die Dechema in Frankfurt am Main hat es übernommen, alljährlich eine Zusammenstellung der an deutschen Hochschulen auf dem Gebiet des chemischen Apparatewesens, der Verfahrenstechnik und Grenzwissenschaften ausgeführten Dissertationen zu bearbeiten und legt die erste solche Liste, geordnet nach Einzelgebieten, vor. D. W.

Neue Zeitschriften

"Current Chemical Papers". Die "Chemical Society", London, gibt seit I. Januar 1954 eine monatlich erscheinende Zeitschrift heraus. Diese führt die Titel und Verfasser aller Originalarbeiten an, welche im Vormonat in den wichtigen chemischen Fachblättern erschienen sind. Die "Current Chemical Papers" verfolgen den Zweck, die an der Chemie interessierten Wissenschafter und Techniker raschmöglichst über die neuesten Arbeiten zu orientieren. Auf Referate wird verzichtet. Preis jährlich £2 10s.

«Acta Phytotherapeutica», wissenschaftliche Zeitschrift für vegetabilische Drogenkunde (Stencildruck). Verlag E. F. Steinmetz, Keizersgracht 714, Amsterdam-C. Jährlich 10 Hefte. Preis sFr. 23.– (erscheint seit Januar 1954).

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

CHIMIA

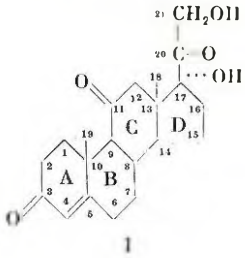
Volumen 8 Fasc. 4 1954 Pag. 81 – 104

Hydroxylierungen von Steroiden durch biologische Methoden*

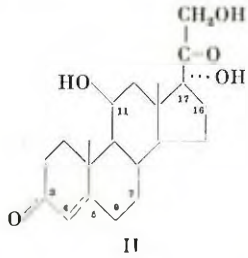
Von KLAUS FLOREY, dipl. Chemiker

Division of Steroid Research, Department of Research Medicine
University of Pennsylvania, Philadelphia Pa., U.S.A.

In der Umwandlung leicht zugänglicher, aber im Ring C unsubstituierter Steroide in die therapeutisch wichtigen Nebennierenrindenhormone, Cortison (I) und 17-Oxy-corticosteron (Reichsteins Substanz M; Kendalls Substanz F) (II), erwies sich die Einführung von Sauerstoff am Kohlenstoffatom 11 als die schwierigste



I



II

Aufgabe. Dank intensiver Bearbeitung in einer Reihe von Laboratorien kann dieses Problem heute als weitgehend gelöst betrachtet werden[1]. Allerdings erfordern die ausgearbeiteten Methoden eine Reihe umständlicher chemischer Stufen.

Ein origineller Weg, Steroide in einem Arbeitsgange in die entsprechenden 11-Oxy-derivate überzuführen, wurde in den letzten vier Jahren durch Anwendung der drei folgenden biologischen Methoden beschritten: 1. Perfusion durch intakte Nebennieren; 2. Inkubationen mit Gewebsschnitten und -homogenaten; 3. mikrobiologische Fermentationen, angeregt durch die Erfolge auf dem Gebiet der Antibiotika.

Die mit den ersten beiden Arbeitsweisen erzielten Ergebnisse bilden einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der Hormonsynthese in der Nebennierenrinde. Die Fermentationsmethode ist nicht nur von akademischem Interesse, sondern auch von großer praktischer Bedeutung, denn sie führte zu neuen Prozessen, in denen Abbauprodukte pflanzlicher Steroide durch Einführung von Sauerstoff am Kohlenstoffatom 11 direkt in die Hormone Cortison (I) und 17-Oxy-corticosteron (II) oder in Zwischenprodukte übergeführt werden können. Letztere sind dann leicht auf chemischem Wege in diese Hormone umwandelbar.

Perfusion durch intakte Nebennieren

HECHTER und Mitarbeiter[2] wählten die in der Physiologie oft benutzte Perfusionsmethode, um den Mechanismus der Hormonsynthese in der Nebenniere zu studieren. Von ihren vielen interessanten Beobachtungen sollen nur diejenigen hier besprochen werden, die sich mit der Hydroxylierung von zugesetzten Steroidsubstraten befassen. Für diese Versuche wurden Rindernebennieren verwendet, die innerhalb von 60–90 Minuten nach Schlachtung der Tiere in einem Perfusionsapparat montiert wurden[3]. Das Steroidsubstrat wurde homologem Zitratblut zugesetzt, das arteriell mit oder ohne Rezirkulation eine bestimmte Zeit durch die Nebenniere perfundiert wurde. Als die beste Methode für die Isolierung der Steroide aus dem Perfusat erwies sich Adsorption an aktivierte Kohle, darauffolgende Eluierung mit organischen Lösungsmitteln und direkte Chromatographie an Silikagel, verbunden mit papierchromatographischer Analyse[4].

Mit dieser Technik konnten HECHTER und Mitarbeiter[5] erstmalig die direkte 11 β-Hydroxylierung von Desoxycorticosteron (III) zu Corticosteron (IV) demonstrieren. Der Prozentsatz der Umwandlung von Desoxy-corticosteron in Corticosteron hing von einer Reihe von Faktoren ab, wie z.B. der Konzentration des Substrats, der Perfusionsdauer und dem Durchströmungsdruck. Das 11 β-Hydroxylierungspotential der Rindernebenniere wurde auf mehr als 100 mg pro Stunde und Drüse geschätzt. Durch Zusatz von Adrenocorticotropin (ACTH) wurde die Oxydationsfähigkeit nicht erhöht. Jedoch in Perfusionsstudien ohne Substratzusatz erhöhte ACTH die Ausschüttung von Corticosteroiden. Die obenerwähnten Forscher[2] hatten Grund, anzuneh-

* Diese Literaturübersicht ist die Übersetzung eines Abschnittes einer unter Leitung von Prof. Dr. M. EHRENSTEIN durchgeführten Doktordissertation. (KLAUS GEORG FLOREY: Investigations on Steroids. Thesis submitted to the Graduate School of Arts and Sciences of the University of Pennsylvania in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. June 1954).

[1] Vgl. die Übersicht G. ROSENKRANZ und F. SONDHEIMER, *Syntheses of Cortisone*, Fortschritte der Chemie, Org. Naturstoffe X, 274 – 389 (1953).

[2] Vgl. O. HECHTER, A. ZAFFARONI, R. JACOBSEN, H. LEVY, R. JEANLOZ, V. SCHENKER und G. PINCUS, Recent Prog. Hormone Res. *VI*, 215 (1951).

[3] O. HECHTER, Endocrinology *42*, 285 (1948).

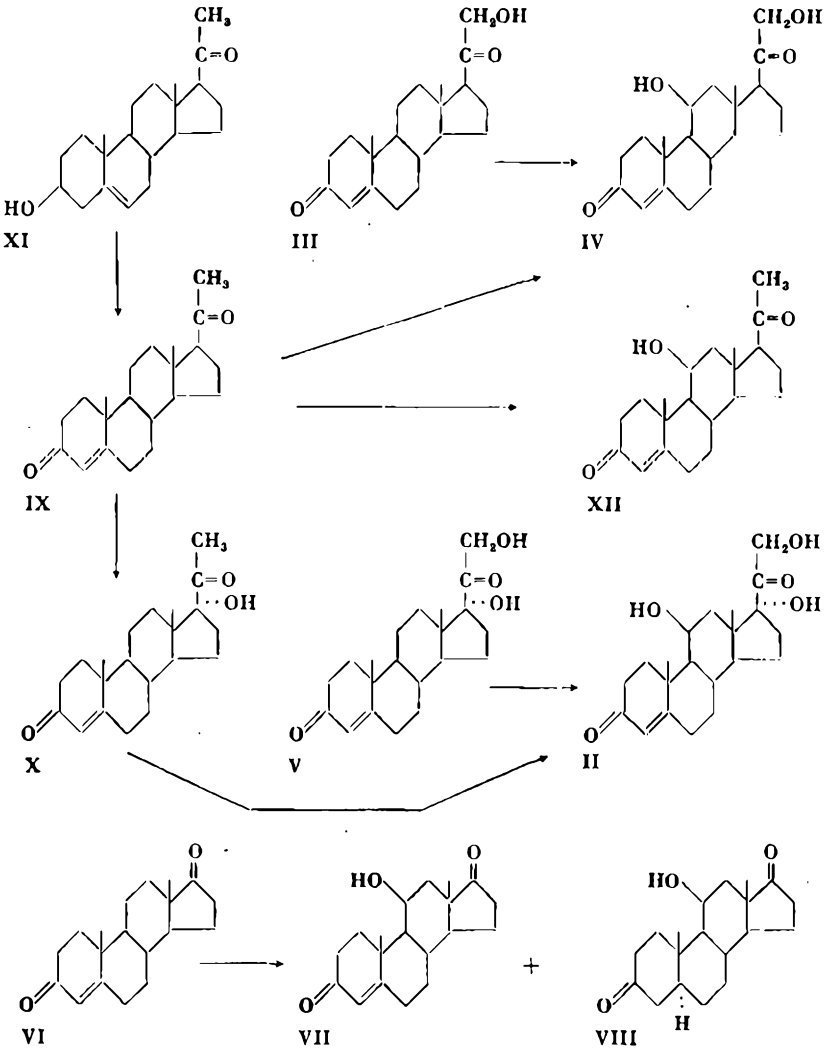
[4] H. LEVY, R. JEANLOZ, C. W. MARSHALL, R. JACOBSEN, O. HECHTER, V. SCHENKER und G. PINCUS, J. Biol. Chem. *203*, 433 (1953).

[5] O. HECHTER, R. JACOBSEN, R. JEANLOZ, H. LEVY, C. MARSHALL, G. PINCUS und V. SCHENKER, J. Amer. Chem. Soc. *71*, 3261 (1949).

men, daß dies auf *de novo*-Synthese und nicht auf Ausschüttung schon in der Drüse vorhandener Steroide zurückzuführen sei.

Ferner wurde Reichsteins Substanz S (V) zu 17-Oxy-corticosteron (Reichsteins Substanz M; Kendalls Substanz F) (II) oxydiert und Δ^4-Androsten-3,17-dion (VI) zu Δ^4-11 β-Oxy-androsten-3,17-dion (VII) und kleinen Mengen einer teilweise reduzierten Substanz, 11 β-Oxy-androstan-3,17-dion (VIII)[6]. Die Isolierung dieser letzteren Verbindung zeigte erstmalig die Gegenwart eines reduktiven Enzymsystems in der Nebennierenrinde, während die Fähigkeit anderer Organe, den Ring A des Steroidgerüstes zu reduzieren, schon länger bekannt ist[7]. – Vinyl-testosteron und Δ^4-17α,20,21-Trioxy-pregnen-3-on wurden durch Perfusion nicht in die entsprechenden 11 β-Oxy-derivate umgewandelt. Weitere Beispiele, die die Selektivität der Nebennierenfermente illustrieren, werden in dem Abschnitt über Homogenate behandelt werden.

Interessante Einblicke in den Mechanismus der Hormonsynthese gewährten die Durchströmungsversuche mit Progesteron (IX), 17-Oxy-progesteron (X) und Pregnenolon (XI)[2]. Aus Progesteronperfusaten wurde 17-Oxy-progesteron (X), Corticosteron (IV), 17-Oxy-corticosteron (II) und 11 β-Oxy-progesteron (XII) isoliert. Pregnenolon (XI) gab Progesteron (IX); 17-Oxy-progesteron (X) lieferte 17-Oxy-corticosteron (II). Die Umwandlung von Pregnenolon (XI) in Progesteron (IX) demonstrierte erstmalig die Anwesenheit eines Fermentsystems in der Nebenniere, das die Hydroxylgruppe in 3β-Stellung zu einer Carbonyl-Gruppe mit gleichzeitiger Wanderung der Doppelbindung aus der 5,6- in die 4,5-Stellung oxydierte. Dies wurde vor kurzem durch Umwandlung von Dehydroepiandrosteron in Δ^4-11β-Oxy-androsten-3,17-dion (VII) mittels Perfusion bestätigt[8]. Die Umwandlung von Progesteron (IX) in Corticosteroide vom Typus der α-Ketolseitenkette (Corticosteron) und der Dioxy-aceton-Seitenkette (17-Oxy-corticosteron) deuten die Anwesenheit zweier weiterer Fermentsysteme in der Nebenniere an, die der Oxydation an Kohlenstoffatomen 17 und 21 fähig sind. Weitere Beweise für das Vorhandensein dieser Fermente werden in dem Abschnitt über Homogenate gegeben werden.



Perfusion von Desoxy-cortieosteron (III) durch Rattenleber und menschliche Placenta ergab keine Umwandlung in Corticosteron (IV)[2].

Inkubation mit Gewebsschnitten und -homogenaten

In einer vorläufigen Mitteilung nahmen Hayano, Dorfman und Prins[9] 11β-Hydroxylierung von Desoxy-corticosteron (III) durch Inkubation mit Nebennierenschnitten und -homogenaten an. Savard, Green und Lewis[10] konnten die Umwandlung von Desoxy-corticosteron (III) in Corticosteron (IV) und von Reichsteins Substanz S (V) in 17-Oxy-corticosteron (II) durch Nebennierenhomogenate papierchromatographisch nach-

[6] R. Jeanloz, H. Levy, R. Jacobsen, O. Hechter, V. Schenker, und G. Pincus, J. Biol. Chem. *203*, 453 (1953).

[7] Vgl. J. J. Schneider, J. Biol. Chem. *199*, 235 (1952).

[8] A. Meyer, R. Jeanloz und G. Pincus, J. Biol. Chem. *203*, 463 (1953).

[9] M. Hayano, R. Dorfman und D. Prins, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. *72*, 700 (1949).

[10] K. Savard, A. A. Green und L. A. Lewis, Endocrinology *47*, *418* (1950).

weisen. Dies wurde auch von McGINTY und Mitarbeitern[11] bestätigt.

Die erste ausführliche Veröffentlichung dieser Art ist die Arbeit von KAHNT und WETTSTEIN[12]. Diese Autoren benutzten die Hydroxylierung von Reichsteins Substanz S (V) als Testsystem zum Studium der optimalen Inkubationsbedingungen. Sie wiesen besonders darauf hin, daß Zusatz von Fumarsäure oder anderer Säuren des KREBSschen Zitronensäurezyklus und die weitere Zugabe von Bausteinen der Cozymase I, wie z. B. Nicotinsäureamid, die Ausbeute wesentlich erhöhte. Es war ihnen ferner möglich, aus größeren Ansätzen 17-Oxycorticosteron kristallisiert zu erhalten. Homogenate von Leber (Kalb, Kaninchen) oder Niere (Kalb) wurden als wirksam gefunden, wenn auch in geringerem Maße als Nebennierenhomogenate.

Die Oxydation von Steroiden durch Schweinsnebennierenhomogenate wurde von HAINES[13] untersucht. Seine Methode war die folgende: Tiefgefrorene Schweinsnebennieren wurden im gefrorenen Zustand homogenisiert. Den in KREBS-RINGER-Bicarbonat-Puffer (*p*H 7,4) suspendierten Homogenaten wurde Steroidsubstrat (ungefähr 100 mg per 100 g gefrorene Nebennieren) und Nicotinsäureamid zugesetzt. In die Mischung wurde unter Rühren zwei Stunden lang Sauerstoff eingeleitet. Dann wurde das Homogenat mit Aceton extrahiert. Das nach weiterer Reinigung erhaltene neutrale Hormonkonzentrat wurde an Silikagel chromatographiert und die Eluate papierchromatographisch auf Einheitlichkeit geprüft. Als Hauptumwandlungsprodukt von Desoxy-corticosteron (III) wurde wieder Corticosteron (IV) gefunden. Eines der Nebenprodukte, das HAINES in 3,6prozentiger Ausbeute isolierte, schien auf Grund der Analyse ein Isomer von Corticosteron zu sein. Der Identifizierung dieses Steroids kam ein glücklicher Umstand zu Hilfe. DOBRINER und HUMPHRIES (Sloan-Kettering Institut, New York) fanden, daß das Infrarotspektrum des Diacetates identisch war mit dem des Diacetates von 6 β-Oxy-11-desoxy-corticosteron (XIII), das gerade auf teilsynthetischem Wege von HERZIG und EHRENSTEIN[14] hergestellt worden war. Durch Mischschmelzpunkte und Vergleiche der physikalischen Konstanten wurde die Identität der synthetischen und biosynthetischen Präparate von 6β-Oxy-11-desoxy-corticosteron (XIII) und seines Diacetates streng bewiesen[13, 33]. Die Anwesenheit einer 6β-Hydroxylase wurde kürzlich auch von HAYANO, WIENER und LINDBERG[15] im Corpus luteum von Kuhovarien demonstriert.

HAINES[13] fand 17-Oxy-corticosteron (II) und Cortison (I) als die Hauptumwandlungsprodukte der Inkubation von Reichsteins Substanz S (V) mit Schweinsnebennierenhomogenaten. Er nahm allerdings an, daß die Bildung von Cortison, das aus der Inkubationsmischung in wechselnder Ausbeute isoliert wurde, auf unspezifische Oxydation zurückzuführen sei, wie es überhaupt eine noch zu klärende Frage ist, ob Cortison in der Nebenniere durch direkte Oxydation von 17-Oxycorticosteron oder auf anderem Wege entsteht. In den Perfusionsexperimenten wurde nicht beobachtet, daß 11β-hydroxylierte Steroide weiter zu den entsprechenden 11-Carbonyl-Verbindungen oxydiert wurden. HAINES fand ferner, daß aus Schweinsnebennierenhomogenaten nach Inkubation mit radioaktivem Acetat isoliertes Cortison ungefähr die doppelte spezifische Radioaktivität wie 17-Oxy-corticosteron besaß. Da der Unterschied in spezifischer Radioaktivität außerhalb der Fehlergrenze zu liegen schien, konnte dies als Beweis für einen getrennten Weg der Biosynthese von Cortison gedeutet werden.

HAYANO und DORFMAN[16] erbrachten den Nachweis einer 21-Hydroxylase in Rindernebennierenhomogenaten. So wurde Progesteron (IX) in Corticosteron (IV), 17-Oxyprogesteron (X) in 17-Oxy-corticosteron (II) und 21-Desoxycortison in Cortison (I) umgewandelt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Perfusionsexperimenten.

Der Sitz der Hydroxylierungsfermente in der Zellstruktur wurde in drei Laboratorien untersucht[17, 18, 19]. SWEAT[17] fand 11β-Hydroxylaseaktivität nur in der granularen Fraktion von Homogenaten, die der Differentialzentrifugierung nach SCHNEIDER und HOGEBOOM[20] unterworfen worden waren. Die lose gepackte Schicht über den Granula und die überstehende Flüssigkeit zeigten nur Spuren von Enzymaktivität. Dem Testsystem mußte Fumarsäure zugegeben werden.

11β-Hydroxylasepräparaten, die von HAYANO und DORFMAN[18] durch Zentrifugierung gewaschener Rindernebennierenhomogenate erhalten worden waren, mußten Fumarsäure und Magnesiumionen unbedingt zugesetzt werden. Adenosintriphosphat hatte eine stimulierende Wirkung. Wenn Nebennieren längere Zeit in gefrorenem Zustande aufbewahrt worden waren, so mußte den daraus hergestellten Präparaten zur Reaktivierung Cozymase I (DPN) zugegeben werden. Kürzlich[15] wurde gefunden, daß Cozymase II (TPN) nicht nur Cozymase I (DPN), sondern auch ATP und Magnesiumionen voll ersetzt. Obwohl eine ganze Reihe von Steroiden, wie z. B. Allopregnan-21-ol-3,20-dion, Δ^4-Androsten-3,17-dion und Testosteron, in 10–40prozentiger Ausbeute von diesen Präparaten 11β-hydroxyliert wurden, so wurde maximale (92prozentige) Umwandlung nur mit Substraten von echter Nebennierenrindenhormonstruktur

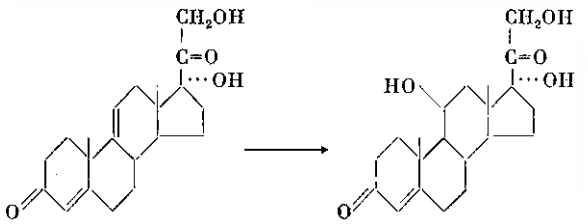
[11] D. MCGINTY, G. SMITH, M. WILSON und C. Worrel, Science *112*, 506 (1950).
[12] F. W. KAHNT und A. WETTSTEIN, Helv. Chim. Acta *34*, 1790 (1951).
[13] W. J. HAINES, Recent Progr. Hormone Res. *7*, 255 (1952).
[14] P. T. HERZIG und M. EHRENSTEIN, J. Org. Chem. *16*, 1050 (1951).
[15] M. HAYANO, M. WIENER und M. C. LINDBERG, Federation Proc. *12*, 216 (1953).
[16] M. HAYANO und R. DORFMAN, Arch. Biochem. *36*, 237 (1952).
[17] M. SWEAT, J. Amer. Chem. Soc. *73*, 4056 (1951).
[18] M. HAYANO und R. DORFMAN, J. Biol. Chem. *201*, 175 (1953).
[19] J. E. PLAGER und L. T. SAMUELS, Arch. Biochem. *42*, 477 (1953).
[20] W. C. SCHNEIDER und G. HOGEBOOM, J. Biol. Chem. *183*, 123 (1950).

(Desoxy-corticosteron, Reichsteins Substanz S) erhalten. Progesteron wurde nicht hydroxyliert. Das kann damit erklärt werden, daß Hydroxylierung in 21-Stellung der in 11-Stellung voranzugehen scheint. Allerdings muß daran erinnert werden, daß in den Perfusionsexperimenten Progesteron (IX) in 11β-Oxy-progesteron (XII) umgewandelt wurde, wenn auch nur in minimaler Ausbeute.

Plager und Samuels[19] lokalisierten die Fermentsysteme, die in 17α- und 21-Stellung hydroxylieren, in der überstehenden Flüssigkeit von zentrifugierten Rindernebennierenhomogenaten. Dies Präparat oxydierte radioaktives Progesteron (IX) zu radioaktiver Substanz S (V) von Reichstein.

Bis jetzt kann über den Mechanismus der Hydroxylierung nur gemutmaßt werden. Hayano, Dorfman und Yamada[21] formulierten eine zweistufige Reaktionsfolge: 1. Dehydrierung zu einer Doppelbindung; 2. Wasseranlagerung an die Doppelbindung; gemäß der Reaktionskette Bernsteinsäure–Fumarsäure–Apfelsäure des Krebs-Zyklus. Levy und Mitarbeiter[1] formulierten einen freien Radikalmechanismus mit Entfernung eines Wasserstoffatoms von dem betreffenden Kohlenstoffatom, gefolgt von Kombination dieses Radikals mit einem freien Hydroxylradikal unter Bildung des hydroxylierten Steroids.

Die erstere Theorie wird durch eine Beobachtung von Miescher, Wettstein und Kahnt[22] gestützt. Diesen Autoren gelang es, mit Nebennierenhomogenaten $\Delta^{4,9(11)}$-Pregnadien-17α,21-diol-3,20-dion (XIV) unter Wasseranlagerung in 17-Oxy-corticosteron (II) umzuwandeln.



XIV II

Mikrobiologische Fermentationen

Die Fähigkeit von Mikroorganismen, oxydative und reduktive Veränderungen an einer bereits im Steroidgerüst vorhandenen Sauerstoffunktion bewirken zu können, ist schon geraume Zeit bekannt[23,24]. Über die erste mikrobiologische Hydroxylierung wurde von Kramli und Horvath[25] berichtet. *Proactinomyces roseus* fermentierte Cholesterin zu 7-Oxy-cholesterin. Die mikrobiologische Hydroxylierung an dem so wichtigen Kohlenstoffatom 11 wurde erstmalig von Peterson und Murray[26] beschrieben. Kurz danach erschienen ähnliche Berichte aus mehreren anderen Laboratorien[27–30]. Am intensivsten ist allerdings auf diesem Gebiet von Peterson und Mitarbeitern publiziert worden[31–36].

Obwohl das Patent von Murray und Peterson[38] eine große Anzahl von Mikroorganismen aufzählt, die unter geeigneten Bedingungen Sauerstoff in das Steroidgerüst einzuführen imstande sein sollen, so wurden doch in den meisten Arbeiten dieser Forscher Schimmelpilze der Klasse *Mucorales*, besonders die Stämme *Rhizopus arrhizus* Fisher und *Rhizopus nigricans* Ehrlich, benutzt.

Die Fermentationsmethode ist in Kürze die folgende: Der Schimmelpilz wird in einer geeigneten Nährlösung, wie z. B. Edamin (einem enzymatischen Lactalbuminhydrolysat), Maisquellwasser, Dextrose und Leitungswasser 12 bis 24 Stunden gezüchtet. Dann wird das Steroidsubstrat in Aceton oder Alkohol gelöst in einer Konzentration von 10 bis 100 mg pro 100 cm³ Nährlösung zugegeben. Die Mischung wird unter Belüftung und Rühren 24 bis 48 Stunden lang fermentiert. Dann wird das Myzel durch Filtrieren entfernt. Sowohl Myzel als auch Filtrat werden mit geeigneten Lösungsmitteln, wie z. B. Methylenchlorid, extrahiert. Die Umwandlungsprodukte werden direkt aus dem Lösungsmittel kristallisiert oder durch Chromatographie weiter gereinigt.

Zwar wird in dem Patent[38] der Anspruch erhoben, daß Oxydationen auch mit dem Kulturfiltrat nach Entfernung des Myzels ausgeführt werden können, doch besaß in dem angeführten Beispiel das Filtrat nur schwache Fermentaktivität. Vollständige Hydroxylierung des Steroidsubstrates wurde nur mit dem Myzelrückstand erreicht.

Die erste erfolgreiche mikrobiologische Oxydation, die von Peterson und Mitarbeitern beschrieben

[21] M. Hayano, R. Dorfman und E. Yamada, J. Biol. Chem. *193*, 175 (1952).

[22] K. Miescher, A. Wettstein und F. Kahnt, Acta Physiol. Latino Amer. (im Druck), vgl. R. Casanova, C. Shoppee und G. Summers, J. Chem. Soc. *1953*, 2983.

[23] F. G. Fischer, in *Newer Methods of Preparative Chemistry*, S. 182, Interscience Publishers, New York (1948).

[24] M. Welsch und G. Heusghem, C. R. Soc. Biol. *142*, 1074 (1948).

[25] A. Kramli und J. Horvath, Nature *163*, 219 (1949).

[26] D. H. Peterson und H. C. Murray, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 1871 (1952).

[27] D. Perlman, E. Titus und J. Fried, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 2126 (1952).

[28] J. Fried, R. Thoma, J. Gerke, J. Herz, M. Donin und D. Perlman, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 3962 (1952).

[29] O. Mancera, A. Zaffaroni, B. Rubin, F. Sondheimer, G. Rosenkranz und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 3711 (1952).

[30] E. Kahnt, Ch. Meystre, R. Neher, E. Vischer und A. Wettstein, Experientia *8*, 422 (1952).

[31] D. H. Peterson, H. C. Murray, S. H. Eppstein, L. M. Reineke, A. Weintraub, P. D. Meister und H. Leigh, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 5933 (1952).

[32] P. D. Meister, D. H. Peterson, H. C. Murray, S. Eppstein L. Reineke, A. Weintraub und H. Leigh, ebenda *75*, 55 (1953).

[33] S. Eppstein, P. Meister, D. Peterson, H. Murray, H. Leigh, D. Lyttle, L. Reineke und A. Weintraub, ebenda *75*, 408 (1953).

[34] D. Peterson, S. Eppstein, P. Meister, B. Magerlein, H. Murray, H. Leigh, A. Weintraub und L. Reineke, ebenda *75*, 412 (1953).

[35] P. Meister, D. Peterson, H. Murray, G. Spero, S. Eppstein, A. Weintraub, L. Reineke und H. Leigh, ebenda *75*, 416 (1953).

[36] D. Peterson, A. Nathan, P. Meister, S. Eppstein, H. Murray, A. Weintraub, L. Reineke und H. Leigh, ebenda *75*, 419 (1953).

[37] S. Eppstein, D. Peterson, H. Leigh, H. Murray, A. Weintraub, L. Reineke und P. Meister, ebenda *75*, 421 (1953).

[38] H. C. Murray und D. H. Peterson, U.S. Pat. 2602769 (1952).

[39] D. H. Peterson, Research (London) *6*, 309 (1953).

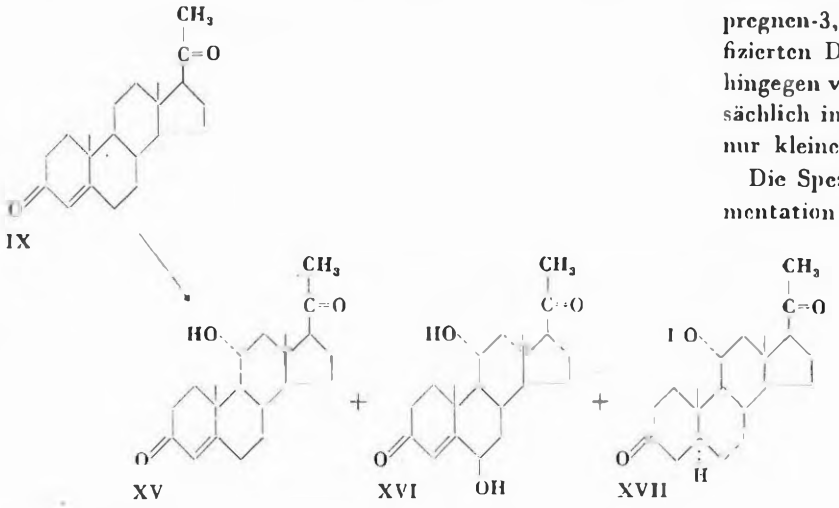
wurde[26,31], ist die Fermentation von Progesteron (IX) zu 11α-Oxy-progesteron (XV) (50–95 %), 6β,11α-Dioxy-progesteron (XVI) (0,5 bis 15 %) und Spuren von 11α-Oxy-allopregnan-3,20-dion (XVII) mit *Rhizopus arrhizus* und *Rhizopus nigricans*.

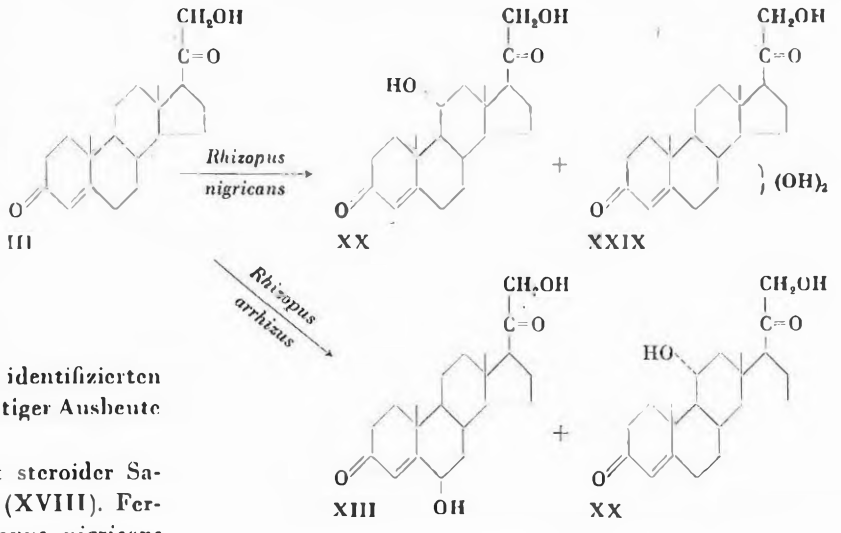
Die mikrobiologische Umwandlung von Progesteron (IX) in 11α-Oxy-progesteron (XV) und 6β,11α-Dioxy-progesteron (XVI) wurde gleichzeitig auch von FRIED und Mitarbeitern[28] berichtet. Diese Autoren arbeiteten mit dem Schimmelpilz *Aspergillus niger*. MANCERA und Mitarbeiter[29] fermentierten Progesteron (IX) mit einem nicht näher identifizierten Stamm der Gattung *Rhizopus* in 45prozentiger Ausbeute zu 11α-Oxy-progesteron (XV).

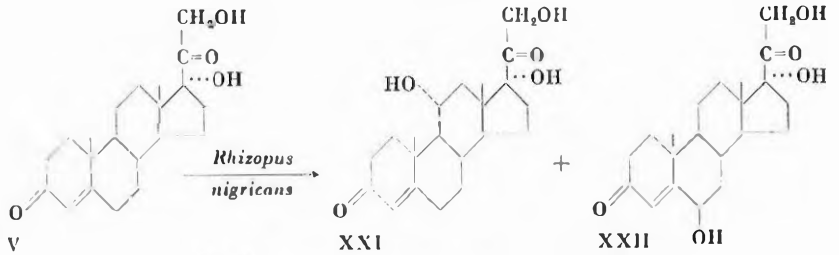
Ein leicht zugängliches Abbauprodukt steroider Sapogenine ist $\Delta^{4,16}$-Pregnadien-3,20-dion (XVIII). Fermentation dieser Verbindung mit *Rhizopus nigricans* führte unter Hydroxylierung in 11α-Stellung und Hydrierung der Doppelbindung in 16,17-Stellung zu 11α-Oxy-17α-progesteron (XIX), das durch Behandlung mit alkoholischem Chlorwasserstoff zu 11α-Oxy-progesteron (XV) epimerisiert wurde[32].

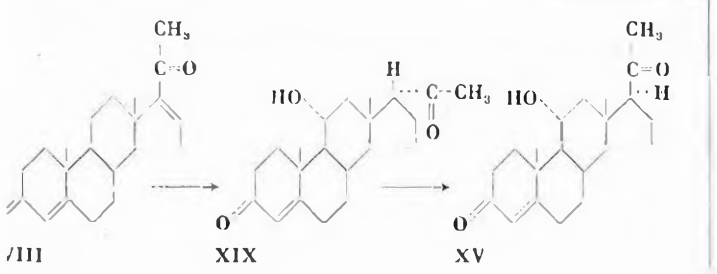
Die Fermentation von Desoxy-corticosteron (III) stellt einen interessanten Fall von Spezifität der benutzten *Rhizopus*-Stämme dar[33]. *Rhizopus nigricans* oxydierte Desoxy-corticosteron (III) in 60–75prozentiger Ausbeute zu «11-Epi-corticosteron» (Δ^4-11α, 21-Dioxy-pregnen-3,20-dion) (XX) und Spuren einer nicht identifizierten Dioxyverbindung (XXIX). *Rhizopus arrhizus* hingegen verwandelte Desoxy-corticosteron (III) hauptsächlich in 6β-Oxy-11-desoxy-corticosteron (XIII) und nur kleine Mengen von «11-Epi-corticosteron» (XX).

Die Spezifität war noch ausgesprochener in der Fermentation von Reichsteins Substanz S (V)[34,38]. Verwendung von *Rhizopus nigricans* führte in 60–80prozentiger Ausbeute zu «17-Oxy-11-epi-corticosteron» (Δ^4-11α,17α, 21-Trioxypregnen-3,20-dion) (XXI) und in kleinen Mengen zu einem Isomeren (Δ^4-6β,17α,21-Trioxy-pregnen-3,20-dion) (XXII). Fermentation mit *Rhizopus arrhizus* führte ausschließlich und in guter Ausbeute zu XXII. Die

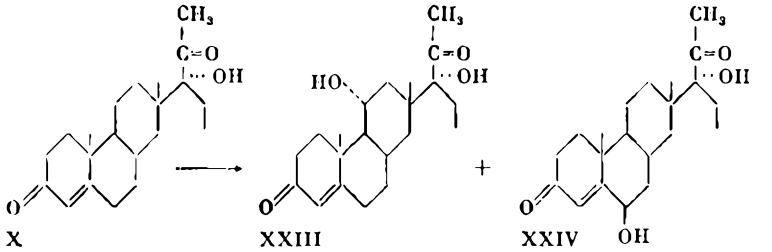






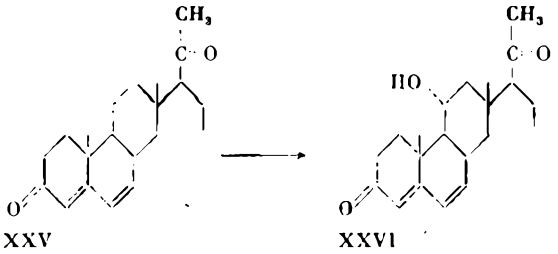


von PETERSON und Mitarbeitern für diese Substanz vermutete Struktur eines 6β-Oxy-derivates von Reichsteins Substanz S wurde von FLOREY und EHRENSTEIN[40] durch chemische Partialsynthese bewiesen.



Rhizopus nigricans wie auch *Rhizopus arrhizus* oxydierten 17α-Oxy-progesteron (X) in 75- bzw. 2-prozentiger Ausbeute zu 11α,17α,Dioxy-progesteron (XXIII). Außerdem wurde in Spuren bzw. 45prozentiger Ausbeute eine isomere Verbindung erhalten, die als 6β,17α-Dioxy-progesteron (XXIV) bezeichnet wurde[35]. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde von FLOREY und EHRENSTEIN[40] durch chemische Partialsynthese von 6β, 17α-Dioxy-progesteron (XXIV) sichergestellt.

6-Dehydro-progesteron (XXV) wurde durch *Rhizopus nigricans* zu 11α-Oxy-6-dehydro-progesteron (XXVI) fermentiert[36].

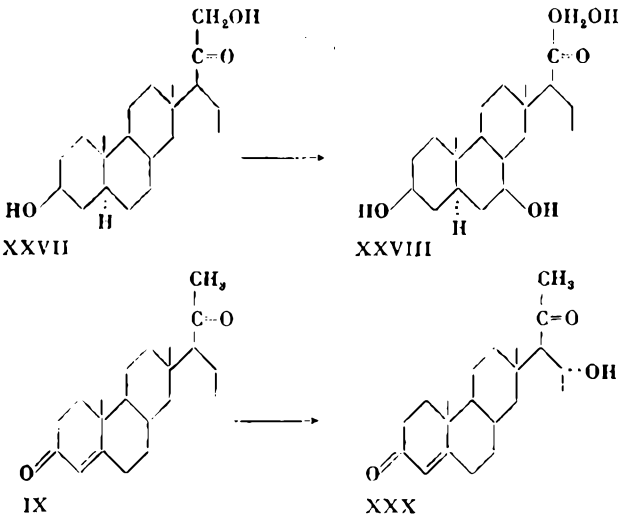


In den bisher beschriebenen Fermentationen waren die Steroidsubstrate 4,5-ungesättigte 3-Keto-Verbindungen. Die Oxydation von Pregnan-3,20-dion und Allopregnan-3,20-dion zu den entsprechenden 11α-Oxy-derivaten[37] durch *Rhizopus nigricans* beweist, daß auch im Ring A gesättigte Steroide in 11α-Stellung hydroxyliert werden. Allerdings wurde keine Hydroxylierung in 6-Stellung beobachtet.

Bis jetzt sind nur zwei Mikroorganismen in der Literatur beschrieben worden, die Steroidsubstrate in der für die 17-Oxy-corticosteron-Synthese so wichtigen 11β-Stellung hydroxylieren. *Streptomyces fradiae* WAKSMAN 3535 fermentierte Desoxy-corticosteron (III) zu Corticosteron (IV) und ferner Reichsteins Substanz S (V) zu 17-Oxy-corticosteron (II) in ungefähr 1,5prozentiger Ausbeute[41]. *Cunninghamella blakesleeana*, ein Schimmelpilz der Klasse *Mucorales*, fermentierte Reichsteins Substanz S (V) in 35prozentiger Ausbeute zu 17-Oxy-corticosteron (II)[42].

Hydroxylierungen an den Kohlenstoffatomen 7 und 16 sind ebenfalls beschrieben worden. Die Fermentation von Cholesterin zu 7-Oxy-cholesterin[25] wurde bereits erwähnt. KAHNT, MEYSTRE, NEHER, VISCHER und WETTSTEIN[30] berichten die Oxydation von Allopregnan-3β, 21-diol-20-one (XXVII) zu Allopregnan-3β,7β, 21-triol-20-on (XXVIII) durch Fermentation mit *Rhizopus arrhizus*. Ein unbekanntes *Actinomyces* fermentierte Progesteron (IX) zu 16α-Oxy-progesteron[27] (XXX).

Die im Patent von PETERSON und MURRAY[38] erwähnten Hydroxylierungen in 8- und 14-Stellung sind experimentell noch besser zu belegen, ehe sie voll akzeptiert werden können.



Nachtrag

In einer vorläufigen Mitteilung berichten PETERSON und Mitarbeiter[43] über den mikrobiologischen Abbau von C_{21}-Steroiden zu C_{19}-Ketonen und Testololacton. Gleichzeitig wurde Hydroxylierung beobachtet. Unter der Einwirkung verschiedener Mikroorganismen wurde Progesteron (IX) in Testololacton (XXXI), Δ^4-Androsten-3,17-dion (VI) und Δ^4-6β-Oxy-androsten-3,17-dion (XXXII) übergeführt. Die Struktur der letzteren Verbindung wurde durch Vergleich mit einem auf teilsynthetischem Wege erhaltenen Präparat[44] sichergestellt.

Weiterhin wird in einer Arbeit aus dem Laboratorium von PETERSON[45] beschrieben, daß die androgenen Wirk-

[40] K. FLOREY und M. EHRENSTEIN, J. Org. Chem. *19* (1954), im Druck.

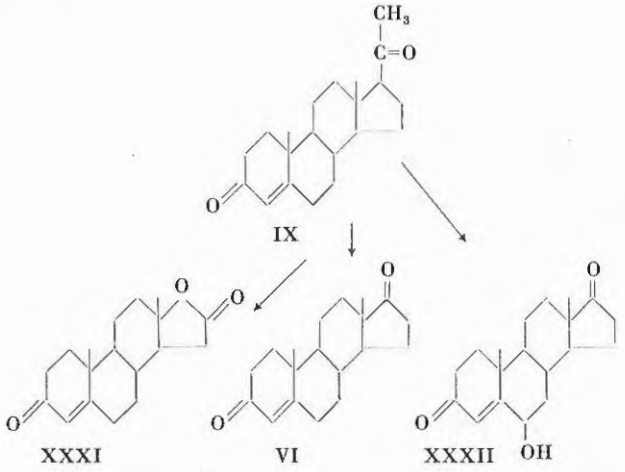
[41] D. H. COLLINGSWORTH, J. KARNEMAAT, F. HANSON, M. BRUNNER, K. MANN und W. HAINES, J. Biol. Chem. *203*, 807 (1953).

[42] F. HANSON, K. MANN, E. NIELSON, H. ANDERSON, M. BRUNNER, J. KARNEMAAT, D. H. COLLINGSWORTH und W. HAINES, J. Amer. Chem. Soc. *75*, 5369 (1953).

[43] D. H. PETERSON, S. H. EPPSTEIN, P. D. MEISTER, H. C. MURRAY, H. M. LEIGH, A. WEINTRAUB und L. M. REINEKE, J. Amer. Chem. Soc. *75*, 5768 (1953).

[44] C. P. BALANT und M. EHRENSTEIN, J. Org. Chem. *17*, 1587 (1952).

[45] S. H. EPPSTEIN, P. D. MEISTER, H. M. LEIGH, D. H. PETERSON, H. C. MURRAY, L. M. REINEKE und A. WEINTRAUB, J. Amer. Chem. Soc. *76* (1954), im Druck.



stoffe Δ^1-Androsten-3,17-dion, Testosteron und α-Methyl-testosteron unter der Einwirkung verschiedener Stämme der Gattung *Rhizopus* sowohl in der 11α- als auch in der 6β-Stellung hydroxyliert werden können.

VISCHER, SCHMIDLIN und WETTSTEIN[46] erhielten 16α-Oxy-11-desoxy-corticosteron bei der aeroben Einwirkung von Schüttelkulturen einer Anzahl von *Streptomyces*-Stämmen auf 11-Desoxycorticosteron.

Der Verfasser ist Herrn Prof. Dr. M. EHRENSTEIN für wertvolle Anregungen bei der Abfassung des Manuskriptes zu großem Danke verpflichtet.

[46] E. VISCHER, J. SCHMIDLIN und A. WETTSTEIN, Helv. Chim. Acta 37, 321 (1954).

Automatische Steuerung für Dosieranlagen

(System Oerlikon)

Von Ing. CH. IMHOF

Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon, Bührle & Co.

In allen Industriezweigen, wo die Massenaufbereitung nach bestimmten Rezepturen erfolgt, bildet der folgerichtige Misch- und Wiegevorgang die Grundlage für den weiteren Ablauf der Fabrikation. Durch die zunehmende Entwicklung neuer Rohmaterialien, Modernisierung der Fabrikationsmaschinen und Steigerung der Produktion ist auch eine zweckmäßige Anpassung der im Mischraum befindlichen Einrichtungen notwendig geworden. Der Misch- und Wiegevorgang unterscheidet sich im wesentlichen nach manueller, halb- oder vollautomatischer Arbeitsweise, d. h. die einzelnen Mischgüter werden von Hand, durch von Hand betätigte oder vollautomatisch arbeitende Fördermittel den geeigneten Materialbehältern entnommen und der Waage zugeführt.

Dem heute gebräuchlichen Vorgehen beim Abwägen von Mischgütern nach bestimmten Formeln haften hauptsächlich noch folgende Mängel an:

a) Es besteht keine absolute Gewähr für die Richtigkeit der hergestellten Mischung. Diese ist vollständig von der Zuverlässigkeit des mit dem Wägen und Mischen beauftragten Arbeiters abhängig. Materialverwechslungen und Wägefehler können unangenehme und kostspielige Folgen haben. Mit viel Mühe und kostbarem Material hergestellte Mischgüter können im schlimmsten Fall unbrauchbar sein.

b) Die oft sehr erwünschte Geheimhaltung einer Formel kann nicht gewährleistet werden.



Abb. 1



Abb. 2

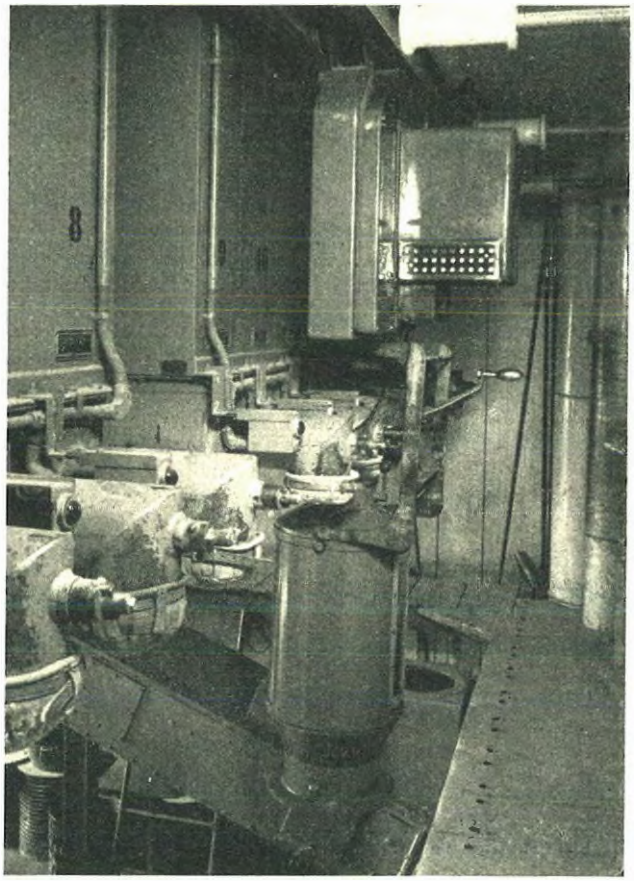


Abb. 3

Zweck und Wesen der automatischen Steuerung Oerlikon besteht darin, den programmäßig ablaufenden Arbeitsvorgang im Mischraum folgerichtig zu steuern und zu überwachen, um dadurch die oben aufgeführten Mängel auszuschalten.

Aufbau der Anlage

Die Anlage besteht im wesentlichen aus zwei örtlich getrennten Teilen, nämlich aus dem Kommandopult (Abb. 1) mit der Steuerautomatik und den im Mischraum befindlichen Signal- und Überwachungsorganen. In der Mittelschublade des Kommandopultes ist eine Lochkarteneinrichtung (Abb. 2) eingebaut: Für jede Formel besteht eine Lochkarte, die mit einfachen Mitteln, je nach der Formelzusammensetzung, gebohrt werden kann. Die Lochkartenmethode gestattet das Wägen einer praktisch unbegrenzten Anzahl verschiedener Formeln. Das Kommandopult kann nach Bedarf mit zusätzlichen Einrichtungen, wie Verbrauchszähler, Wiederholungseinrichtung für die Formelplatte usw., ausgerüstet werden.

Der Mischraum (Abb. 3) mit Siloanlage und fahrbarer Waage ist der Fabrikationsraum zum Abwägen und Mischen der Rezepturen. Die einzelnen Silos sind durch Signallampen gekennzeichnet. Die Waage ist mit einer elektrischen Kontrolleinrichtung versehen, welche mittels elektrischen Impulsen an das Kommandopult das abgewogene Gewicht mit dem in der Lochkarte eingetragenen Wert vergleicht.

Die Bedienung der Anlage erfolgt durch folgendes Personal:

1. Der Chemiker, der die Zusammensetzung der Rezepturen kennt, bestimmt die richtige Anfertigung der Lochkarten. Er ist allein in der Lage, dieselben am Kommandopult zu überprüfen.
2. Der Meister legt jeweils die Lochkarte der zur Verarbeitung gelangenden Rezeptur ein und gibt die Anlage zur Abwägung frei.
3. Durch den Arbeiter im Mischraum wird der durch Lichtsignale angezeigte Arbeitsgang ausgeführt.

Nachstehendes Beispiel erklärt die Arbeitsweise eines halbautomatischen Misch- und Wägevorgangs.

Der Meister will die Rezeptur 12 zur Verarbeitung bringen, wozu er die Lochkarte 12 in die Lochkarteneinrichtung einlegt. Durch Drücken der Taste «Start» wird die Anlage für den Mischraum freigegeben.

Dem Arbeiter im Mischraum wird durch das Aufleuchten einer Bereitschaftslampe angezeigt, daß der Mischvorgang beginnen kann. Die Signallampe am Silo 3 leuchtet auf. Die Waage wird zu diesem Silo gefahren und ein an der Waage befindliches Kabel mit dem betreffenden Silostecker verbunden. Das hat zur Folge, daß das vorgeschriebene Gewicht in der Waage automatisch eingestellt wird, was durch Aufleuchten einer Signallampe angezeigt wird. Das Wiegegefäß wird nun mit Material solange beschickt, bis eine Lampe «zu wenig» anzeigt, daß der eingestellte Sollwert annähernd erreicht ist. Die Zuführung wird nun abgedrosselt, um möglichst genau den Sollwert zu erreichen, was lediglich durch das Aufleuchten einer Lampe «Richtig» angezeigt wird und dadurch eine Geheimhaltung der Gewichtsmenge gewährleistet.

Das Betätigen einer Taste «Gewichtskontrolle» hat zur Folge, daß in der Waage der Stand der Skala abgetastet und mittels elektrischen Impulsen mit der Lochkarte verglichen wird. Ist die durchgeführte Wägung richtig, so wird am Wiegegefäß eine Sperrvorrichtung geöffnet und das Material kann in die Mischtrommel entleert werden. Inzwischen wird im Kommandopult automatisch die Lochkarte um eine Stellung weitergeschoben. Die Silolampe 7 leuchtet auf, und der Wägevorgang wiederholt sich, wie bereits beschrieben. Die Entleerungsvorrichtung am Wiegegefäß bleibt gesperrt, wenn die Waage den eingestellten Sollwert nicht erreicht oder überschritten hat. Nach Abschluß des Arbeitsvorganges erlischt die Bereitschaftslampe an der Waage, und sämtliche Funktionen der Anlage werden gesperrt.

Die Anlage findet Verwendung bei der Fabrikation von Chemikalien, Farben, Pharmazeutika, Zement, Gummi usw. und ermöglicht eine Rationalisierung der für jeden Betrieb äußerst wichtigen Mischarbeit.

Chronique Chronik Cronaca

Die *Schweizerische Chemische Gesellschaft* hielt am 28. Februar in Zürich ihre Winterversammlung ab (vgl. den Versammlungsbericht S. 92).

Prof. Dr. E. Briner, langjähriger Direktor des Institutes für theoretische und technische Chemie, beging im Februar dieses Jahres seinen 75. Geburtstag.

Prof. Dr. Otto Hahn, Göttingen, Präsident der Max-Planck-Gesellschaft und Träger des Nobelpreises für Chemie 1944, vollendete am 8. März das 75. Lebensjahr.

Prof. Dr. A. Einstein, Princeton (USA), der Schöpfer der Relativitätstheorie, Inhaber des Nobelpreises für Physik, beging den 75. Geburtstag.

In Kiel starb im Alter von 78 Jahren Prof. Dr. Otto Diels, Nobelpreisträger für Chemie.

Kurz nach Vollendung seines 75. Lebensjahres starb in Zürich Dr. E. Herzog, der verdiente Mitarbeiter unserer Zeitschrift. Durch seine regelmäßig erscheinenden Berichte über die Veranstaltungen der Zürcher naturwissenschaftlichen Vereinigungen hat sich Dr. Herzog um die Chimia große Verdienste erworben. Der Verstorbene betreute während vieler Jahre die Redaktion der «Schweizer Textil-Zeitung».

Dr. Albert Küng, geboren am 20. Mai 1883 in Kaltenbach (Kanton Thurgau), ist am 8. März nach langer, schwerer Krankheit gestorben. – Dr. Küng war Absolvent der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Von 1918 bis 1948, d. h. bis zu seiner Pensionierung, hatte er die Stelle des Chefchemikers der Cellulosefabrik Attisholz inne. Der Verstorbene hatte an der Entwicklung des genannten Unternehmens wesentlichen Anteil. – Bis im Herbst des vergangenen Jahres gehörte Dr. Küng der Redaktionskommission unserer Zeitschrift an.

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

Assemblée générale 1954

Samedi le 24 avril

Technicum Winterthour

Séance administrative

à 11.00 h. précises

Ordre du jour

1. Procès-verbal de l'Assemblée générale 1953
2. Rapport du Président de l'Association
3. Rapport du Président de la Chambre suisse des Chimistes
4. Rapport du Bureau et Service de Placement
5. Chimia
6. Rapport du Caissier et des Contrôleurs des comptes
7. Budget et Cotisation annuelle
8. Divers

13.00 h.

Déjeuner à l'Hôtel «Krone»

Generalversammlung 1954

Samstag, den 24. April

Technikum Winterthur

Geschäftliche Sitzung

Beginn punkt 11.00 Uhr

Traktanden

1. Protokoll der GV 1953 (Chimia 7, 112, 1953)
2. Bericht des Präsidenten des Verbandes
3. Bericht des Präsidenten der Schweizerischen Chemiker-Kammer
4. Bericht der Geschäftsstelle und der Stellenvermittlung
5. Chimia
6. Bericht des Kassiers und der Rechnungsrevisoren
7. Budget und Jahresbeitrag
8. Verschiedenes

13.00 Uhr

Gemeinsames Essen im Hotel «Krone»

Ausbildung des Chemikers am Technikum des Kantons Zürich in Winterthur

14.30 Uhr Kurzreferate

Prof. Dr. R. Walti, Vizedirektor: *Aufbau und Aufgabe der Abteilung für Chemie*

Prof. Dr. A. Geiger: *Das Ziel der organisch- und technisch-chemischen Ausbildung*

Prof. Dr. J. Häusermann: *Der Technikumschemiker in der Textilindustrie*

16.00 Uhr Führung in Gruppen durch die Chemiegebäude der beiden Fachrichtungen «Allgemeine Chemie» und «Textilchemie»

17.30 Uhr Schluß

Les membres de l'A. S. C. recevront un extrait du rapport du Caissier avec l'invitation personnelle.

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

Präsidialbericht 1953

Das Jahr 1953 stand für den SChV vornehmlich im Zeichen der Schaffung des *Schweizerischen Chemiker-Registers*, welche Aufgabe alle Organe des Verbandes in intensivster Weise beschäftigte.

Die *Generalversammlung* vom 22. März 1953 im Kongreßhaus in Zürich, deren Protokoll – gegen das keine schriftlichen Einwände erfolgt sind – publiziert wurde (Chimia 7, 112, 1953), faßte neben der Erledigung der statutarischen Traktanden den grundlegenden Beschluß über die Errichtung des Schweizerischen Chemiker-Registers, mit dessen Organisation gleichzeitig die Schweizerische Chemiker-Kammer beauftragt wurde.

Die Berufskammer löste den ihr erteilten Auftrag, die Organisation des Registers reglementarisch festzulegen, in enger Fühlungnahme mit dem Vorstand des SChV innerhalb des kurzen Zeitraums von einem halben Jahre, wofür im einzelnen auf den Bericht des Präsidenten der Kammer verwiesen sei.

Die letzten Monate des Jahres waren durch die Lösung zahlreicher technischer Einzelfragen, welche sich bei der Errichtung und Einführung des Registers ergaben, beansprucht. Am Ende des Berichtsjahres waren auch diese Vorarbeiten beendet, so daß für den 1. Januar 1954 die formelle Eröffnung des Schweizerischen Chemiker-Registers feststand und erfolgen konnte.

Wenn wir uns auch bewußt sind, daß das Schweizerische Chemiker-Register und seine Organisation sich in der Zukunft noch zu bewähren haben und daß erst die Praxis zeigen muß, ob und welche Verbesserungen allenfalls notwendig sind, so dürfen wir doch festhalten, daß die Schaffung des Schweizerischen Chemiker-Registers die Verwirklichung eines standespolitischen Postulates von großer Bedeutung für die schweizerische Chemikerschaft darstellt und in relativ kurzer Zeit gelöst werden konnte.

Sitzungen: Der Vorstand trat im Berichtsjahr zu insgesamt 5 durchwegs mit Traktanden reich befrachteten Sitzungen zusammen, und zwar am 31. Januar, 22. März, 4. Juli, 8. August und 29. August 1953. Weitere Sitzungen konnten durch Zirkularbriefe an die Vorstandsmitglieder ersetzt werden. Dazu kommt die Teilnahme einzelner Vorstandsmitglieder, insbesondere von Präsident und Vizepräsident, an den Sitzungen der Schweizerischen Chemiker-Kammer, an einer Sitzung der Redaktionskommission der Chimia, ebenso an der Sitzung einer neugeschaffenen Verwaltungskommission für die Chimia u. a. m.

Kurswesen: Die am 7. November 1953 in Basel durchgeführte Tagung «Der Chemiker und seine Welt», für welche sechs Referenten und Mitarbeiter gewonnen werden konnten, stellte zur Abwechslung einmal nicht chemische Probleme, sondern den Chemiker und seine beruflich-menschlichen Probleme in das Blickfeld der Betrachtungen (vgl. Chimia *8*, 17, 1954).

Internationale Zusammenarbeit: Hier ist an erster Stelle der 26. «Congrès International de Chimie Industrielle» vom 21. bis 27. Juni 1953 zu erwähnen, welcher während des 2. «Salon de la Chimie» in Paris stattfand und zu deren Besuch der SChV seine Mitglieder durch Zustellung der Programme und Einladungen der französischen Veranstalter zu ermuntern suchte. Bei Anlaß dieses Kongresses erfolgte unter aktiver Beteiligung des SChV die Gründung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, welche seither ihre Tätigkeit aufgenommen hat. Schließlich hat sich der SChV an einer Tagung des Vereins Deutscher Chemiker vom 14. bis 19. September 1953 in Hamburg durch ein Vorstandsmitglied vertreten lassen. Der Einladung zu einem Kongresse der finnländischen Chemiker nach Helsinki konnte hingegen für diesmal leider keine Folge gegeben werden.

Weitere Standesprobleme: Der Vorstand hat mit lebhaftem Interesse die im Berichtsjahr durch die eidgenössischen Räte erheblich erklärte Motion von Nationalrat Ph. Schmid-Ruedin betreffend Revision der Artikel 356/60 *(Konkurrenzklausel)* sowie ein vom Nationalrat bereits im Vorjahr angenommenes Postulat betreffend die Revision von Artikel 343 des Schweizerischen Obligationenrechtes *(Erfinderschutz)* verfolgt und in seine Beratungen einbezogen. Die Tatsache, daß auch andere Berufskreise sich mit diesen Problemen befassen und eine Revision der einschlägigen Gesetzesbestimmungen verlangen, deutet darauf hin, daß die Erfahrungen mit der bisherigen gesetzlichen Regelung für die Arbeitnehmer Unzulänglichkeiten ergeben haben, die sich keineswegs auf einzelne Berufe beschränken. Der Vorstand hält es daher für notwendig, sich mit den hier erwähnten Fragen noch einläßlicher als bisher zu befassen.

In der Frage der vom Basler Tropen-Institut ausgebildeten *Zucker-Chemiker* wurde vom Vorstand nach erneuter Prüfung entschieden, daß die Ausbildung derselben nicht als hinreichend angesehen werden kann, um ihre Anerkennung als «Chemiker» und ihre Aufnahme in den SChV als zulässig erscheinen zu lassen.

Über das *«Berufsbild des Chemikers»* war an der Generalversammlung vom 22. März 1953 ein Referat vorgesehen, das aber wegen Zeitmangels nicht gehalten werden konnte. Der Vorstand prüfte die Frage einer Drucklegung der Arbeit durch den SChV, mußte jedoch aus verschiedenen Gründen, u. a. auch solchen finanzieller Art, davon absehen.

Mitgliederstatistik 1953

Mitgliederbestand am 1. Januar 1953			1019
Mutationen 1953:			
Eintritte		45	
Austritte	19		
Ausschlüsse	5		
Abgereist ohne Adresse	3		
Gestorben	1		
	28	28	
Reinzuwachs		17	17
Mitgliederbestand am 31. Dezember 1953			1036

Im vergangenen Jahr hatten wir den Tod des Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz zu beklagen.

Der erhebliche Mitgliederzuwachs der letzten Jahre (25, 103, 15, 73 bzw. 17 Mitglieder) veranlaßte den Beschluß des Vorstandes, ein *Mitgliederverzeichnis* drucken zu lassen. Mit den Vorbereitungen wurde bereits im Berichtsjahr begonnen, doch mußte die eigentliche Drucklegung aus technischen Gründen auf Anfang des Jahres 1954 verschoben werden.

Die Generalversammlung des Jahres 1952 hatte den Vorstand ermächtigt, die Mitgliederbeiträge des Jahres 1953, sofern notwendig, um Fr. 5.— für ordentliche Mitglieder und Fr. 3.— für Studentenmitglieder zu erhöhen. Für das Jahr 1953 konnte der Vorstand davon absehen, von dieser Ermächtigung Gebrauch zu machen; es war dies hingegen für das Jahr 1954 nicht mehr zu vermeiden, und zwar einerseits wegen der mit dem Schweizerischen Chemiker-Register verbundenen neuen Kosten, welche voraussichtlich nur teilweise aus den Gebühreneingängen gedeckt werden können, andererseits, weil sich eine intensive Bearbeitung weiterer Standesprobleme aufdrängt, für deren Lösung – von der Herausgabe der Chimia ganz abgesehen – der Verbandsleitung ausreichende Mittel zur Verfügung stehen müssen. Andererseits darf darauf hingewiesen werden, daß der Gebührentarif des Schweizerischen Chemiker-Registers den Mitgliedern des SChV namhafte Vergünstigungen einräumt. Im übrigen hält sich der Mitgliederbeitrag des SChV, verglichen mit denjenigen anderer Organi-

sationen, auch jetzt noch in bescheidenem Rahmen. Die Redaktion der Chimia ging ab Oktober 1953 in die Hände des Herrn Privatdozent Dr. H. AMMANN über, der diese neue Aufgabe mit großem Eifer übernahm. Im Berichtsjahr sind die langjährigen Mitglieder der Redaktionskommission: die Herren Dr. A. KÜNG, Prof. Dr. H. MOHLER, Prof. Dr. H. PALLMANN und Dr. CH. SCHWEIZER, durch jüngere Kräfte ersetzt worden. Jene haben sich große Verdienste um die Zeitschrift erworben.

Es sei noch erwähnt, daß der Vorstand sich als hierfür verantwortliches Organ wiederholt mit administrativen und finanziellen Fragen zu befassen hatte, die mit der Herausgabe der Chimia im Zusammenhang stehen. Zur Unterstützung des Vorstandes in der Behandlung solcher Fragen wurde eine «Verwaltungskommission für die Chimia» geschaffen, welche aus den Herren W. BURRI, dipl. chem., Rechtsanwalt DÜNKELBERG und dem Präsidenten besteht und ihre Arbeit im Berichtsjahre aufgenommen hat.

In großzügiger Weise haben auch im Berichtsjahr die Basler Firmen Ciba, Geigy und Sandoz namhafte Beiträge an die *Chimia* geleistet und damit deren Herausgabe gefördert. Die Firma H. R. Sauerländer & Co. betreute in zuverlässiger Weise Druck und Versand der Chimia und besorgte für den Verband den Einzug der Mitgliederbeiträge. Der SChV dankt diesen Firmen sowie der Mosse-Annoncen AG. in Zürich, vertreten durch Herrn Prokurist SCHÜRMANN, auch an dieser Stelle erneut für ihre wertvolle Unterstützung und Mitarbeit.

Den Mitgliedern des Vorstandes, der Schweizerischen Chemiker-Kammer und der Redaktionskommission, den Rechnungsrevisoren und dem Leiter der Geschäftsstelle sei für ihre bereitwillige Mithilfe noch besonders gedankt.

Dr. E. ZIEGLER, Präsident

Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1953

Stellenvermittlung

Statistik:

Bestand der Stellensuchenden am 1. Januar 1953		96
Zuwachs 1953		11
Abgänge 1953:		
in Stellung	7	
abgemeldet	6	
abgereist	6	
gestorben	1	
	20	
Reinabnahme		9
Bestand am 31. Dezember 1953		87

Anfragen, welche nicht zu einer formellen Anmeldung führten, sind in dieser Statistik wiederum nicht berücksichtigt.

Es gelangten wiederum 17 Stellenbulletins mit diesmal 96 Stellen zum Versand an die bei der Stellenvermittlung eingeschriebenen Chemiker und Chemikerinnen.

Arbeitsmarktlage: Die Verhältnisse haben sich nach unseren Beobachtungen gegenüber dem Vorjahr wenig verändert. Immerhin scheint eine gewisse Besserung eingetreten zu sein, die in unserer Statistik insofern ebenfalls zum Ausdruck kommt, als diesmal die Abgänge größer sind als die Zugänge.

Gesucht sind nach wie vor Lack- und Farbenchemiker, Textilchemiker, Lebensmittelchemiker und Metallchemiker, wo die Nachfrage das Angebot übersteigt.

Andererseits sind die Aussichten für «ältere» Chemiker nicht besser geworden und für Jahrgänge über 50 ausgesprochen schlecht bis trostlos, wobei Ausnahmen die Regel bestätigen.

Gesuche um Arbeitsbewilligungen für ausländische Chemiker waren im Berichtsjahr selten und wurden, von einer Ausnahme abgesehen, nur in wirklich ausgewiesenen Mangelfällen gestellt. Den mit uns zusammenarbeitenden Behörden, insbesondere dem Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit, gebührt auch diesmal unser Dank für die von ihnen hierbei den schweizerischen Chemikern entgegengebrachte Einstellung und Haltung.

Weitere Tätigkeit der Geschäftsstelle

Deren Arbeitsbereich und Aufgabe ist in den Jahresberichten 1948–1952 wiederholt näher skizziert worden, so daß sie im allgemeinen als bekannt vorausgesetzt werden kann und hier im einzelnen nicht erneut umschrieben zu werden braucht.

Für das Jahr 1953 sei immerhin festgehalten, daß die administrativen Arbeiten eine weitere Zunahme erfahren haben. Daneben erstreckte sich die Mitarbeit der Geschäftsstelle auf den größten Teil der im Präsidialbericht behandelten Fragen, insbesondere auf die Vorbereitung und Ausarbeitung der Beschlüsse, welche zur Errichtung des Schweizerischen Chemiker-Registers geführt haben. All dies bedingte eine rege Zusammenarbeit mit den Mitgliedern des Vorstandes und der Schweizerischen Chemiker-Kammer auch außerhalb der eigentlichen Sitzungen. Dazu kam die Erledigung einer umfangreichen Korrespondenz und die Beratung zahlreicher Mitglieder in allen möglichen Fragen sowie die Durchführung einer Mitgliederwerbung und die Vorbereitung einer weiteren Werbeaktion. Schließlich hatte die Geschäftsstelle auch die entsprechenden organisatorischen Vorbereitungen zu treffen, um am Jahresende für die ihr übertragene Verwaltung des Schweizerischen Chemiker-Registers bereit zu sein.

E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt

Neue Mitglieder

Säuberli Ulrich, dipl. Chemiker, 56, route de Saint-Georges, Petit-Lancy GE

Berichtigung

Fleischmann Rudolf, *dipl. Chemiker*, Universitätsstraße 6, Zürich 6

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

Ausschlüsse

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes hat in seiner Sitzung vom 9. Januar 1954, gestützt auf Artikel 17 der Statuten, folgende Mitglieder wegen Nichtbezahlung von Mitgliederbeiträgen aus dem Verbande ausgeschlossen:

Allemann Otto, Dr., Pestalozzistraße 44, Bern
Cevey André, 4, rue Fendt, Genève
Denervaud Marcel, Dr., Solothurnerstraße 88, Basel
Forrer Rolf Heinz, Dr., Sankt-Johann-Vorstadt 41, Basel
Haab Fritz, Dr., Alte Landstraße 603, Meilen
Katz G., Stauffacherstraße 41, Zürich
Lagger René, Visp
Meyer A., Hebelstraße 94, Basel
Morgenegg Rudolf, Seftigenstraße 26, Bern
Rochat René, 59, rue de Carouge, Genève
Schlumpf Walter, Mukart, Post Matzingen
Schnell Albert, Nordstraße 15, Zürich
Sulser H., Waldblickstraße 21, Wabern
Valko André, stud. chem., Rothrist
Zurbriggen Alois, stud. chem., Schaffhauserstraße 151, Zürich

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung in Zürich am 28. Februar 1954

Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hielt ihre diesjährige Tagung in der Universität Zürich ab. Der Präsident, Professor G. SCHWARZENBACH (Zürich), eröffnete diese um 9 Uhr 30 mit dem geschäftlichen Teil.

Das Protokoll der Sommerversammlung vom 6. September 1953 und der Vorstandsbericht über das abgelaufene Jahr wurden entgegengenommen und genehmigt. Die Jahresrechnung des Schatzmeisters, Dr. A. WETTSTEIN, schließt mit einem Gewinn von Fr. 51949.40 ab. Der Überschuß ist durch Verminderung ausstehender Beiträge, Erhöhung der Mitgliederbeiträge, Reduktion der Auflage und Seitenzahl der «Helvetica Chimica Acta» sowie durch Zuwendungen seitens der Industrie, insbesondere der Firmen Ciba, Sandoz und Lonza, ermöglicht worden. Der Betrag von Fr. 7130.50 aus dem Spezialfonds wird auf Vorschlag des Vorstandes dem Werner-Fonds zugewiesen.

Der Präsident des Redaktionskomitees der «Helvetica Chimica Acta», Professor CHERBULIEZ, erstattet Bericht über das Jahr 1953. Er weist u. a. darauf hin, daß in der Chemischen Anstalt der Universität Basel die Bibliothek der HCA, welche 93 im Austausch eingehende Zeitschriften enthält, untergebracht ist.

Professor CHERBULIEZ verliest hierauf den Bericht des abwesenden Präsidenten des Schweizerischen Komitees für Chemie, Professor A. STOLL. Diesem ist zu entnehmen, daß die Revision der Statuten gutgeheißen worden ist.

Der XIV. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie findet vom 21. bis 27. Juli 1955 in Zürich statt. Für die Konferenz der Internationalen Union ist je ein Tag vor und nach dem Kongreß vorgesehen; diese beginnt daher bereits am 20. Juli und endet am 28. des gleichen Monates.

Das Schweizerische Komitee für Chemie wählte das Organisationskomitee sowie fünf Spezialkommissionen. Ihre Zusammensetzung ist die folgende:

Präsident: Prof. Dr. P. KARRER
Vizepräsident: Prof. Dr. A. STOLL

Spezialkommissionen:

Wissenschaftliche Kommission (Präsident: Prof. Dr. T. REICHSTEIN)
Finanzkommission (Präsident: Dr. R. C. VETTER)
Unterkunftskommission (Präsident: Prof. Dr. K. CLUSIUS)
Kommission für Exkursionen und Unterhaltung (Präsident: Prof. Dr. A. GUYER)
Damenkomitee (Präsidentin: Frau Professor EDER)

Dem Organisationskomitee gehören außerdem an: Dr. A. WILHELM und Dr. E. GANZONI (Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie). Als Generalsekretär wurde gewählt: Dr. R. MORF, der von Dr. E. LEUGGER sekundiert wird.

Die für den Kongreß angemeldeten Vorträge werden einer Begutachtungsstelle vorgelegt.

Im Anschluß an den Bericht des Schweizerischen Komitees für Chemie verleiht die Gesellschaft Dr. CH. EUGSTER den Max-Hartmann-Preis in Anerkennung seiner synthetischen Arbeiten auf dem Carotinoid-Gebiet. Dr. E. HEILBRONNER, Dr. P. BAERTSCHI und Dr. G. BRUNISHOLZ wurden durch Verleihung der Werner-Preise und der Werner-Medaille geehrt.

Turnusgemäß tritt der bisher amtierende Vorstand zurück. Für die neue Amtsperiode 1954/56 wählt die Versammlung auf Antrag des bisherigen Vorstandes die Herren:

Präsident: Prof. Dr. CH. G. BOISSONAS
Vizepräsident: Prof. Dr. A. GUYER
1. Beisitzer: Prof. Dr. P. KARRER
2. Beisitzer: Prof. Dr. TH. POSTERNAK
Schatzmeister: Dr. A. WETTSTEIN (auf 6 Jahre)

Redaktionskomitee:

Präsident: Prof. Dr. E. CHERBULIEZ (auf 6 Jahre)
Mitglieder: Prof. Dr. W. D. TREADWELL (Vizepräsident)
Prof. Dr. E. BRINER Prof. Dr. P. KARRER
Prof. Dr. W. KUHN Prof. Dr. L. RUZICKA

Professor SCHWARZENBACH begrüßt hierauf die an der Versammlung teilnehmenden auswärtigen Gäste, vor allem den Hauptvortragenden der Wintertagung, Herrn Professor HIEBER (München), und die Herren Professoren SCHWAB (München), KOHLSCHÜTTER (Darmstadt), FODOR (Szeged/Ungarn). Ebenso heißt der Vorsitzende Herrn Dr. TOBLER (Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie) und Herrn Professor HÖGL (Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie) willkommen.

Der Präsident leitet nach Beendigung des geschäftlichen Teiles zu den wissenschaftlichen Vorträgen über, welche durch ein von Zürcher Firmen im Hauptgebäude der Universität offeriertes Mittagessen unterbrochen werden.

Schluß der Sitzung: 18.25 Uhr. H. A.

G. BRUNISHOLZ et J. MICHOD (Lausanne), *Sur le dosage du fluor*

Pour séparer le fluor des éléments gênant sa détermination, on attaque d'après WILLARD et WINTER[1] les composés fluorés par l'acide perchlorique concentré en présence de quartz; il y a formation d'acide fluosilicique qui est entraîné à la vapeur d'eau surchauffée. Si la substance à analyser contient des phosphates en quantité notable, un peu d'acide phosphorique passe (par entraînement de gouttelettes de la solution à analyser) dans le distillat et gêne le titrage du fluor. Il faut alors évaporer le distillat préalablement alcalinisé et le soumettre à une nouvelle distillation.

Pour le dosage de l'ammoniac, PARNAS et WAGNER[2] ont mis au point un appareil de distillation donnant d'excellents résultats. En modifiant cet appareil, nous avons pu l'adapter à la distillation du fluor d'après la méthode de WILLARD et WINTER. Notre appareil a donné entière satisfaction; il a non seulement permis d'éviter les perturbations dues à la présence de phosphates, mais encore de remplacer, pour la distillation, l'acide perchlorique concentré par l'acide phosphorique.

Pour titrer le fluor dans le distillat, on utilise généralement la méthode au nitrate de thorium également due à WILLARD et WINTER[1]. Cette méthode est très délicate et donne des résultats peu sûrs[2]. Nous avons mis au point une nouvelle méthode pour le titrage du fluor dont voici le principe:

La solution à analyser, qui peut contenir 1 à 10 mg F sous forme de fluorures ou de fluosilicates solubles, est d'abord rendue légèrement alcaline (bleu de bromothymol → coloration bleu persistant) pour transformer la majeure partie des fluosilicates en fluorures alcalins. On ajoute ensuite HCl 0,1-n afin d'obtenir une solution très faiblement acide (virage de l'indicateur au jaune). Puis on ajoute un volume égal de

[1] H. H. WILLARD et O. R. WINTER, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. *5*, 7 (1933).
[2] J. K. PARNAS, Z. anal. Chem. *114*, 267 (1938).
[3] L. J. HARDIN, J. A. O. A. C. *36*, 237 (1953).

méthanol et un peu de murexide comme indicateur et on titre avec une solution de $CoCl_2$ 0,05-n. On compare la couleur de la solution à titrer à celle d'un témoin (0,3 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ dans 100 cm³). La solution à titrer, d'abord violette, prend peu à peu la teinte du témoin; au point d'équivalence, elle vire au rose-orangé et on observe une nette différence de coloration entre les deux solutions.

Cette méthode, dont les détails seront publiés ailleurs[4], donne des résultats précis. Autoréféré

[4] Helv. Chim. Acta 37, 598 (1954).

R. Flatt et J. Bonnet (Lausanne), *Etablissement des trajectoires de distillation dans le système quaternaire* HNO_3–H_3PO_4–$Ca(NO_3)_2$–H_2O.

Lorsqu'on soumet à la distillation une solution composée de $Ca(NO_3)_2$, H_3PO_4, HNO_3 et H_2O, on obtient comme distillat une solution aqueuse d'acide nitrique dont la composition dépend d'une part de la composition initiale du mélange soumis à la distillation, soit x % $Ca(NO_3)_2$, y % H_3PO_4, z % HNO_3, d'autre part de la quantité de distillat recueilli, soit v % du mélange initial.

Les auteurs se sont proposé d'établir un diagramme permettant de déterminer, par une construction géométrique, la teneur en HNO_3 du distillat (p % HNO_3) en fonction des quatre variables indépendantes x, y, z et v.

La première partie de cette étude est consacrée au système ternaire limite H_3PO_4–HNO_3–H_2O. Pour un grand nombre de mélanges de ces trois constituants, la composition de la vapeur à la température d'ébullition a été déterminée. Les résultats de ces mesures ont conduit à la construction d'un diagramme triangulaire avec les axes de coordonnées

x = % H_3PO_4 de la phase liquide,
y = % HNO_3 de la phase liquide.

Il se compose d'un certain nombre d'«isonitrates», c'est-à-dire de lignes désignant les mélanges ternaires qui émettent une vapeur de même teneur en HNO_3. (L'isonitrate 20 réunit les points figuratifs de tous les mélanges ternaires de H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O qui, au point d'ébullition, donnent une vapeur à 20 % HNO_3 et 80 % H_2O.)

Au moyen de ce diagramme, on peut construire les trajectoires de distillation de tout mélange donné de H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O.

L'introduction de $Ca(NO_3)_2$ dans des mélanges de H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O modifie la composition de la vapeur en équilibre avec la phase liquide et, par conséquent, les trajectoires de distillation. Pour pouvoir construire ces trajectoires dans le système quaternaire

$$Ca(NO_3)_2\text{–}H_3PO_4\text{–}HNO_3\text{–}H_2O$$

on doit disposer d'un diagramme qui donne la composition de la vapeur en fonction des trois variables indépendantes x, y et z. Il est évident qu'il s'agit, dans ce cas, d'un diagramme à quatre dimensions.

Par un choix judicieux des coordonnées, ce problème peut être résolu.

Tout mélange quaternaire M du système étudié est considéré comme un mélange ternaire M' de H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O, dans lequel une partie des ions H^+ de l'acide phosphorique est substituée par du Ca^{++}. Le «coefficient de neutralisation» indique la fraction des H^+ de H_3PO_4 qui est remplacée par du Ca^{++}. Par exemple, il prend la valeur 1, si la solution contient pour 2 ions-g PO_4^{---} (= 6 équiv.-g PO_4^{---}) 3 ions-g Ca^{++} (= 6 équiv.-g Ca^{++}).

Pour la construction du diagramme, on choisit, comme axes de coordonnées horizontaux, les mêmes coordonnées que pour le système ternaire limite H_3PO_4–HNO_3–H_2O, soit

x = % H_3PO_4 du mélange M' de H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O, exempt de Ca^{++},
y = % HNO_3 du mélange M' de H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O, exempt de Ca^{++}.

L'axe vertical du diagramme sera le coefficient de neutralisation f du mélange M, donc

$$f = \frac{\text{équiv.-g } Ca^{++}}{\text{équiv.-g } PO_4^{---}}$$

Il importe de relever que, pendant la distillation d'un mélange M, le rapport Ca^{++}/PO_4^{---} reste invariable; par conséquent, la coordonnée verticale f n'est pas modifiée durant toute la distillation. La trajectoire de distillation se trouve donc constamment dans le plan horizontal qui passe par le point figuratif du mélange initial M.

On conclut donc qu'il suffit de disposer, pour une solution M_1 ayant un coefficient de neutralisation f_1, d'un diagramme triangulaire semblable à celui du système ternaire limite H_3PO_4–HNO_3–H_2O mentionné ci-dessus, mais qui donne les isonitrates dans le niveau correspondant au coefficient f_1, afin de construire la trajectoire de distillation.

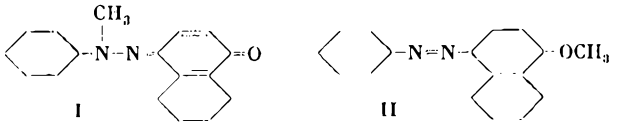
Les expériences des auteurs ont conduit à l'établissement des diagrammes pour les niveaux $f = 0$, $f = 0{,}167$ et $f = 0{,}333$. Pour toute autre valeur de f comprise entre les limites de 0 et 0,333, les diagrammes nécessaires peuvent être établis par interpolation entre les isonitrates des trois niveaux connus.

Il en résulte qu'on peut résoudre le problème posé pour tout mélange de $Ca(NO_3)_2$ + H_3PO_4 + HNO_3 + H_2O dont le coefficient de neutralisation n'est pas supérieur à 0,333.

Autoréféré

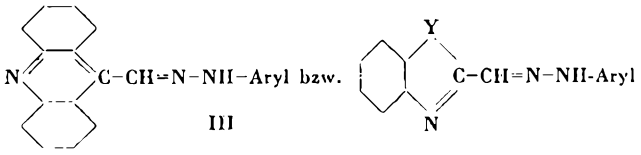
R. Wizinger (Basel). *Zur Kenntnis der Äthylenazofarbstoffe*

Die Absorptionsspektren von I und II unterscheiden sich nicht hinreichend, um mit voller Sicherheit ermitteln zu können,



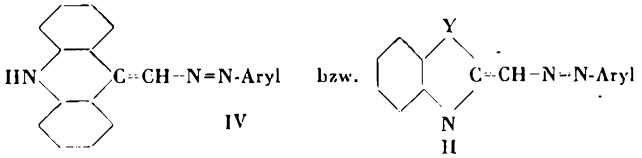
I II

ob das Reaktionsprodukt von Diazoniumsalz mit α-Naphtol bzw. von Phenylhydrazin mit α-Naphtochinon ein Chinonhydrazon oder ein Oxyazokörper ist. Dagegen läßt sich einwandfrei zeigen, daß aus Acridin-9-aldehyd, Chinolin- und Benzthiazol-2-aldehyd und Arylhydrazinen Phenylhydrazone



III

(III) und nicht die tautomeren Äthylenazokörper (IV) entstehen.

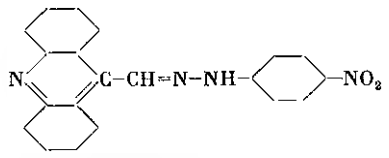


IV

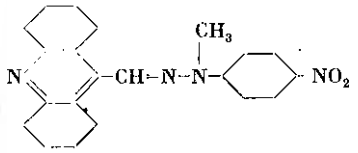
II

Y = –CH=CH–, –S–

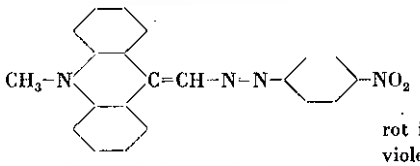
Mit Arylmethylhydrazinen werden nämlich nahezu die gleichen Farbtöne erhalten wie mit Arylhydrazinen, während die isomeren Äthylenazokörper wesentlich tiefer farbig sind und in der Regel ausgeprägte Solvatochromie zeigen, z. B.:



gelb (in Benzol)

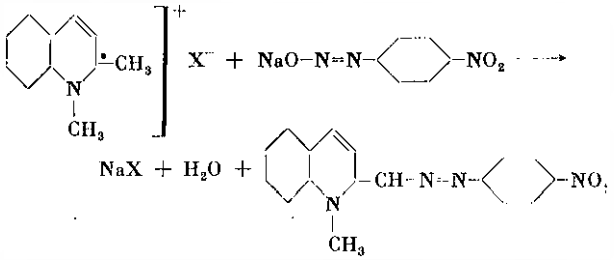


gelb (in Benzol)



rot in Ligroin
violett in Benzol
blau in Pyridin

Für die Äthylenazokörper mit Stickstoffheterozyklen wurde eine neues, sehr einfaches Darstellungsverfahren gefunden: Beim Erhitzen der betreffenden Methylcarbeniumsalze («Cyclammoniumsalze» mit α- oder γ-ständiger Mathylgruppe) mit Antidiazotaten in wäßriger Lösung fallen die freien Äthylenazokörper aus, z. B.:



Mitarbeiter: Muvaffak Seyhan und Kemal Atakan.

Autoreferat

G. Karagounis (Zürich), *Über eine Schmelzpunkterniedrigung organischer Substanzen in dünnen Schichten*

Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung früherer Untersuchungen, welche die Auffindung einer kritischen Belegungsdichte B_k bei der Ausbreitung einer leicht schmelzbaren organischen Substanz über die Oberfläche von fein verteilten Stoffen großer Oberflächenenergie (Metallen, Metalloxyden, Salzen) zum Gegenstand hatten. Diese kritische Belegungsdichte ist unter anderem auch dadurch charakterisiert, daß sie eine Grenze der Oberflächenkonzentration bildet, bei welcher die mit ihr belegten Körnchen als Kristallkeim in den unterkühlten Schmelzen oder in den übersättigten Lösungen der ausgebreiteten Substanzen wirken. Sie fällt mit der Vervollständigung einer kohärenten, monomolekularen Schicht und dem Beginn einer zweiten Molekellage zusammen. *Damit wird die Bildung einer Monoschicht durch eine Fällungsreaktion, d. i. Kristallisieren aus einer unterkühlten Schmelze bzw. übersättigten Lösung, sichtbar gemacht.*

Es wird gezeigt, daß der Schmelzpunkt der auf einer Unterlage ausgebreiteten dünnen Schicht, tiefer liegt als der Schmelzpunkt der kompakten Substanz. Es wird die Abhängigkeit dieses Smp. von der Schichtdicke verfolgt und festgestellt, daß nach 2–15 Molekellagen, d. i. bei Schichtdicken von 15 bis 100 Å, je nach der Natur der Substanz und der Unterlage die Wirkung der letzteren erlischt und sich der normale Smp. einstellt. Die Größe der Smp.-Erniedrigung bei gleicher Unterlage wird als proportional der Zahl der π-Elektronen der ausgebreiteten Substanz experimentell befunden. Dies zeigen die Messungen an p-Kresol, Salol, α-Naphtylamin und 9-Äthylanthracen, ausgebreitet auf Sn. Bei gleichbleibender Substanz und veränderlicher, metallischer Unterlage ist die Smp.-Erniedrigung um so größer, je unausgefüllter die Brillouin-Zone des Metalles ist, wie Versuche mit 9-Äthylanthracen an Legierungen des Ag–Sn-Systems zeigen. Die γ-Phasen, welche fast vollständig besetzte Brillouin-Zonen besitzen (bis zu 90 %), verursachen als Unterlage die kleinste, die reinen Metalle Ag und Sn mit den unausgefülltesten Zonen die größte Smp.-Erniedrigung. Diese Befunde werden in dem Sinne gedeutet, daß die für den Gitterzusammenhalt verantwortlichen Elektronen der dünnen Schicht in die metallische Unterlage eindringen und dort freie Energieplätze besetzen. Diese Elektronenverarmung in der ausgebreiteten Schicht verursacht die Smp.-Erniedrigung. Befunde und Deutung stehen in guter Übereinstimmung mit den auf dem Gebiete der Metallkatalyse existierenden Erfahrungen. Autoreferat

G. Fodor (Szeged, Ungarn), *Stereochemie der Tropanalkaloide und des Sphingosins.* Das Autoreferat wird in einer spätern Nummer der Chimia erscheinen.

W. Hieber (München), *Valenzchemische Betrachtungen auf dem Gebiet der Metallcarbonyle.* Das Autoreferat ist für eine spätere Nummer der Chimia vorgemerkt.

O. Gübeli, K. Stammbach und M. Störi, *Zur Adsorption und Desorption von Radon an Aktivkohle*

Die Radium-Emanation als Spurengas ist wegen der hohen Empfindlichkeit ihrer Bestimmung zu Untersuchungen auf dem Gebiete der Gasadsorptionen gut geeignet. Die Aufnahme der Adsorptionsisothermen im Zirkulationsverfahren mit den Trägergasen Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd und Wasserstoff gestaltete sich zu einem Spezialfall der Mischgasadsorption bei Partialdrucken des Radons von 10^{-12} bis 10^{-15} Atmosphären. An Holzkohlemustern mit bekannten Eigenschaften wurde die Gültigkeit der vereinfachten Freundlichschen Isothermengleichung für diese Rn-Adsorptionen bestätigt, wobei für 1 g Adsorbens bei einer bestimmten, konstanten Temperatur das adsorbierte Volumen V_{Rn} dem Gleichgewichtsdrucke p_{Rn} direkt proportional wurde. γ_{Rn}, der Proportionalitätsfaktor, entsprach dem mittleren Adsorptionskoeffizienten. Es wurden interessante Beeinflussungen der adsorbierenden Oberfläche durch die Trägergase beobachtet. Der Eintritt der Kapillarkondensation für CO_2 konnte unter den gewählten Bedingungen bei + 1 °C ermittelt werden.

Bei der Belegung von 10^{-11} ml ^{N}Rn/g wurden zwischen 0 °C und 120 °C die isosteren, molaren Adsorptionswärmen nach dem Ansatze

$$\Delta H = -R \cdot 2{,}31 \frac{\log p_1 - \log p_2}{1/T_1 - 1/T_2}$$

ermittelt, wobei z. B. für Rn in H_2 $\overline{\Delta H} = 9450$, in N_2 $\overline{\Delta H} = 7820$ und in Luft $\overline{\Delta H} = 7170$ cal/Mol gefunden wurden.

Das adsorptive Verhalten von Radon im strömenden Gas mit Luft wurde an einer Kolonne von gleichartigen Einzelschichtelementen bei konstanter Adsorptionszeit und verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten aufgenommen und für die Anreicherung ein Kurventypus der Funktion

$$Rn_k = Rn_1 \cdot e^{-gk}$$

gefunden. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit und verschiedenen Adsorptionszeiten zeigen die Schichtelemente besonders gut den Vorgang der Sättigung. Die Desorption wurde im strömenden Stickstoff vorgenommen. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit strebt bei konstanter Spüldauer und konstanter Temperatur die prozentuale Radonabgabe einem Endwert zu. Bei der verwendeten Kohle lag dieser Wert bei einer Abgabe von 80 % der Radium-Emanation.

Autoreferat

W. Buser und P. Graf (Bern), *Der* Szilard-Chalmers-*Effekt an einigen Manganit- und Mangandioxydpräparaten*

Der Szilard-Chalmers-Effekt wurde an fünf gut definierten Präparaten mit verschiedener Struktur untersucht, die röntgenographisch, elektronenmikroskopisch und analytisch auf Einheitlichkeit geprüft worden waren: MnO (I), β-MnO_2 (II), γ-MnO_2 (III), $Mn_5O_9 \cdot xH_2O$ (IV) und $Mn_4O_7 \cdot xH_2O$ (V). Aus den Präparaten wurde nach Neutronenbestrahlung das radioaktive ^{56}Mn extrahiert. Bei den Verbindungen I und II konnte nur ein kleiner Teil des gebildeten ^{56}Mn herausgelöst werden, da es sich um Substanzen mit einem kompakten Kristallgitter handelt. Nur die an die Oberfläche gelangten Rückstoßatome gehen in Lösung. Bei den Verbindungen III, IV und V, die neben einem gut geordneten Hauptgitter ungeordnete Gitterbezirke enthalten, wurden Ausbeuten an Radiomangan bis zu 51% erhalten. Das ^{56}Mn konnte hier auch aus dem Innern der Kristalle weitgehend herausgeholt und durch anodische Abscheidung in praktisch trägerfreier Form erhalten werden. Aus diesen Versuchen ergaben sich eindeutige Zusammenhänge zwischen dem beobachteten Szilard-Chalmers-Effekt und der Struktur der untersuchten Festkörperverbindungen.

Autoreferat

W. Feitknecht und L. Hartmann (Bern), *Die Löslichkeitsprodukte von Nickel- und Kobalthydroxyden*

Die in der Literatur angegebenen Werte für die Löslichkeitsprodukte, insbesondere der Hydroxyde, streuen sehr stark (z. B. bei $Ni(OH)_2$ größter Wert $1{,}6 \cdot 10^{-14}$, kleinster Wert $8{,}7 \cdot 10^{-19}$). Diese Unterschiede sind zum Teil darauf zurückzuführen, daß ungeeignete Bestimmungsmethoden angewendet wurden, zum Teil darauf, daß sich die Angaben auf verschiedene Formen (Modifikationen oder verschieden aktive Bildungsformen) beziehen. Um den Einfluß der beiden Faktoren abzuklären, wurden verschiedene Methoden geprüft und die Änderung des Löslichkeitsprodukts beim Altern der Niederschläge verfolgt.

1. Die Methode der punktweiten Titration ist seinerzeit zur Ermittlung des Löslichkeitsproduktes von Cadmiumhydroxyd verwendet worden[1]. Sie beruht darauf, daß für jeden Punkt der Titrationskurve ein besonderer Ansatz gemacht wird. Zur Ermittlung des Löslichkeitsproduktes verschieden lange gealterter Hydroxyde wird das *p*H nach verschiedenen Zeiten bestimmt. Die Methode liefert zunächst ein sogenanntes gemischtes Löslichkeitsprodukt, das rechnerisch oder graphisch auf Grund der Formeln von Debye-Hückel auf das thermodynamische Löslichkeitsprodukt umgerechnet werden kann.

2. Näsänen hat gezeigt, daß sich aus der minimalen Pufferungskapazität, d. h. aus dem Wendepunkt der Titrationskurven das Konzentrations- und daraus, wie unter 1 angedeutet, das thermodynamische Löslichkeitsprodukt berechnen läßt. Nach der Methode von Näsänen (d. h. bei fortlaufender Titration) erhält man nur Löslichkeitsprodukte von frischen, d. h. aktiven Formen der Niederschläge. Der Versuch, die Methode abzuändern und die Pufferungskapazität bei punktweiser Titration zu ermitteln, führte nicht zum Erfolge, weil offenbar in der Nähe des Äquivalentpunktes die Adsorption von Fremdanionen an dem festen Niederschlag störend wirkt.

Die Untersuchung führt zum Schluß, daß die einfachste und sicherste Methode zur Ermittlung des Löslichkeitsproduktes von Metallhydroxyden die punktweise Titration von Lösungen von Metallsalzen ist, deren Hydroxysalze unbeständig sind. Die Methode liefert für verschieden aktive Formen des Hydroxyds verschiedene Werte. Aus dem Löslichkeitsprodukt der frischen Fällungen (der aktivsten Form) kann das *p*H berechnet werden, bei dem aus einer Metallsalzlösung beim Zufügen von Lauge die Niederschlagsbildung beginnt; der Wert ist demnach für den analytischen Chemiker von besonderem Interesse.

[1] W. Feitknecht und R. Reinmann, Helv. Chim. Acta *34*, 7255 (1951).

Für die aktivste Form von Nickelhydroxyd (Frischfällung von $NiCl_2$-Lösung) wurde ein thermodynamisches Löslichkeitsprodukt von $1{,}9 \cdot 10^{-15}$ ($pK_s = 14{,}7$), für bei 110°C gealtertes ein solches von $7{,}5 \cdot 10^{-18}$ ($pK_s = 17{,}2$) gefunden, der Unterschied beträgt demnach 2½ Zehnerpotenzen. Blaues Kobalthydroxyd hat ein Löslichkeitsprodukt von $5{,}9 \cdot 10^{-15}$ ($pK_s = 14{,}2$), frisches rosafarbiges ein solches von $1{,}7 \cdot 10^{-15}$ ($pK_s = 14{,}8$) und bei 110°C gealtertes rosafarbiges ein solches von $2{,}0 \cdot 10^{-16}$ ($pK_s = 15{,}7$).

Der Unterschied der Löslichkeitsprodukte der aktivsten und inaktivsten Form ist also bei den verschiedenen Hydroxyden individuell recht verschieden. Autoreferat

R. G. Bates and G. Schwarzenbach (Washington/Zürich), *Determination of Thermodynamic Acidity Constants*

The determination of thermodynamic acidity constants (dissociation constants) requires the elimination of all salt effects by an extrapolation to zero ionic strength. Laborious curve-fitting may be necessary, and the results may be of low accuracy unless an extensive series of dates is available. It is shown that the extrapolation can be reduced to a simple extension of a straight line of small slope when suitable experimental data are combined in the proper way. Measurements of spectral absorption and of e.m.f., taken together, will yield thermodynamic acidity constants not obtainable by either method alone. The procedures are illustrated by the determination of the acidity constants for three uncharged acids (p-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, and 4-chloro-2,6-dinitrophenol) and for three cationic acids (m-nitroanilinium ion, p-chloroanilinium ion, and N,N-diethyl-p-toluidinium ion). Autoreport

K. Clusius und H. H. Bühler (Zürich), *Reindarstellung von* ^{13}C *im Trennrohr*

Ausgehend von Jodmethyl mit 54,5 bzw. 61,0 % ^{13}C, wurden 2,97 bzw. 2,88 Liter Methan, angereichert an ^{13}C, erhalten. Außerdem wurden aus 65,4 g Bariumcarbonat mit 70,1 % ^{13}C insgesamt 7,41 Liter $^{13}CO_2$ von entsprechendem ^{13}C-Gehalt entwickelt und zu Methan hydriert. Das Methan wurde in zwei Stufen in einer Trennanlage verarbeitet, die aus acht Rohren von 12,1 mm Weite und je 2,85 m Länge sowie einem Endtrennrohr von 9 mm Weite und 1,50 m Länge bestand. Der Gasaustausch zwischen den einzelnen Rohren wurde nicht mit den üblichen Konvektionskreisen, sondern mit einer «Gasschaukel» bewirkt, wodurch eine erhebliche Energieersparnis sowie ein Gewinn an Zeit und Trennmaterial nebst einigen anderen Vorteilen erzielt wurde.

Das Methan wurde in Fraktionen mit 92–99,8 % ^{13}C einerseits und etwa 4–6 % ^{13}C andererseits zerlegt. Die Gase hoher ^{13}C-Konzentration sollen für physikalische, die niederer Konzentration für chemische Versuche dienen. Der Tripelpunktsdruck der Methane $^{12}CH_4$ und $^{13}CH_4$, die bei verschiedener Masse gleiches Trägheitsmoment besitzen, ist mit 87,69 und 87,65 mm Hg praktisch identisch, während der Tripelpunktsdruck des $^{12}CH_3D$, das ein von den genannten Gasen verschiedenes Trägheitsmoment, aber die gleiche Masse wie $^{13}CH_4$ aufweist, nur 84,5 mm Hg beträgt. Die erfolgte Isolierung des schweren Kohlenstoffisotops wurde noch durch Aufnahme der Ångström- und Swan-Banden im sichtbaren Spektralbereich belegt. Autoreferat

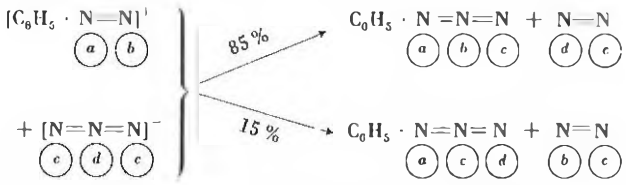
K. Clusius und H. Hürzeler (Zürich), *Aufklärung des Mechanismus der Phenylazidbildung nach* Sandmeyer *mit* ^{15}N

Setzt man Benzoldiazoniumsalz mit Jodkalium um, so erhält man Jodbenzol und Stickstoff

$$[C_6H_5 \cdot N_2]^+ + J^- \rightarrow C_6H_5J + N_2$$

Überträgt man diese Reaktion vom Jodion auf das Ion des Pseudohalogens N_3^-, so erhält man in glatter Reaktion die Bildung von Phenylazid und Stickstoff.

Wir haben nun unter Zuhilfenahme des schweren Stickstoffisotops überraschenderweise gefunden, daß die letztere Reaktion keineswegs in Analogie zu den anderen GRIESS-SANDMEYERschen Diazoreaktionen verläuft. Es zeigt sich vielmehr, daß das ringständige Stickstoffatom *niemals* eliminiert wird und unter allen Umständen ringständig im Phenylazid verbleibt. Das gebildete Phenylazid zeigt eine Zusammensetzung, die beweist, daß es mindestens auf zwei Reaktionswegen nach dem Schema



entstanden ist. Dabei ist zu beachten, daß im Phenylazid alle drei N-Atome funktionell scharf voneinander unterscheidbar sind, wie sich durch bestimmte Abbaureaktionen beweisen läßt. Im Azidion sind dagegen die beiden äußeren N Atome untereinander nicht verschieden, wohl aber diese von dem mittleren N, wie frühere Versuche gezeigt haben. Vermutlich verläuft die Reaktion im obigen Falle über Pentazenderivate als Zwischenkörper, deren Bildung mit anschließendem Zerfall die gewöhnliche Diazoreaktion geschwindigkeitsmäßig weit übertrifft.

Solche «Reaktionsgabelungen» lassen sich für den Fall, daß die Zwischenkörper nicht isoliert oder anderweitig charakterisiert werden können, nur durch die Isotopie auffinden, da die resultierenden Endprodukte im klassischen Sinne einheitlich sind und bei Anwendung der üblichen chemischen Analyse niemals verraten, daß sie zwei verschiedenen Wegen ihre Entstehung verdanken. Man darf erwarten, daß die mengenmäßige Beteiligung der beiden Reaktionswege an der Entstehung der Endprodukte von der Temperatur, der Konzentration und etwaigen Substituenten am Benzolring beeinflußt wird.

Autoreferat

K. CLUSIUS und U. LÜTHI (Zürich), *Zur Struktur des Diazoessigesters*

Obwohl in neuerer Zeit von den beiden denkbaren Strukturen des Diazoessigesters

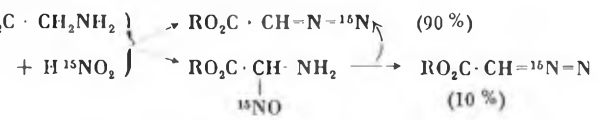


dem Ring und der Kette

dem gestreckten Aufbau der Vorzug gegeben wird, hielten wir es nicht für überflüssig, mit Hilfe von schwerem Stickstoff die herrschende Ansicht zu prüfen. Dies kann so geschehen, daß gewöhnlicher salzsaurer Glykokollester mit ^{15}N-markiertem Nitrit diazotiert und der gebildete Diazoessigester anschließend zu Glykokoll und Ammoniak reduziert wird. Eine Ringstruktur und jede mit ihr im dynamischen Gleichgewicht befindliche Anordnung muß eine statistische Verteilung der beiden in ihr funktionell gleichwertigen N-Atome in den Endprodukten liefern. Dagegen muß die Kette unmarkiertes Glykokoll und markierten Ammoniak zurückgeben.

Die Versuche fielen eindeutig zugunsten der Kette aus, aber nur etwa 90 % der Aminosäure waren unmarkiert geblieben, während der Rest-Glykokoll schweren Stickstoff enthielt; beim Ammoniak war entsprechendes in umgekehrter Richtung der Fall, indem er stets zu wenig schweren Stickstoff aufwies. Obwohl erhebliche Mühe darauf verwendet wurde, einen etwaigen Stickstoffaustausch in der Reduktionsphase der Versuche ausfindig zu machen, der z. B. über ein Hydrazon und dessen Spaltprodukte hätte ablaufen können, fielen alle derartigen Bemühungen negativ aus.

Unter diesen Umständen besteht die wahrscheinlichste Deutung für unseren Befund in der Annahme, daß bereits die Diazotierung zwei Wege einschlägt:



Die Annahme, daß die salpetrige Säure teilweise am Kohlenstoff angreift, ist angesichts unserer Ergebnisse unausweichlich. Dem betreffenden, an sich unbekannten Nitrosokörper stehen dann zwei Wege zur Umwandlung offen. Jedenfalls verläuft die Bildung des Diazoessigesters erheblich komplizierter als bisher vermutet wurde.

Weitere Aufschlüsse sind von der Untersuchung anderer aliphatischer Diazoester, wie dem Malonsäurediazoester, dem Bernsteinsäurediazoester und ähnlichen Verbindungen, zu erwarten. Am wichtigsten dürfte jedoch ein Studium des Grundkörpers, des Diazomethans selbst, sein.

Autoreferat

K. WIELAND (Zürich), *Thermische Dissoziation von Molekeln der Formeln* MX_2, MX_3 und MX_4

Als Beispiele für thermische Dissoziationsgleichgewichte von Molekeln der Formeln MX_2, MX_3 und MX_4, bei denen Radikale als Gleichgewichtspartner eine wichtige, oft sogar dominierende Rolle spielen, werden die unten angeführten Reaktionen erwähnt. Derartige Gleichgewichte treten immer nur bei hohen Temperaturen in Erscheinung. Sie lassen sich am besten auf Grund der Absorptionsspektren der gebildeten Radikale in Verbindung mit thermodynamisch-statistischen Berechnungen, in seltenen Fällen aber auch direkt durch Druckmessungen studieren.

Gleichgewicht	Untersuchungsmethode
$H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2$	Druckmessung und Berechnung[1]
$= OH + \frac{1}{2} H_2$	Spektrum und Berechnung[2]
$CdJ_2 = Cd + J_2$	Spektrum und Berechnung[3]
$= CdJ + \frac{1}{2} J_2$	
$HgJ_2 = Hg + J_2$	Druckmessung[4]
$= HgJ + \frac{1}{2} J_2$	Spektrum und Berechnung[5]
$[SiO_2] + [Si] = 2SiO$	Druckmessung und Spektrum[6]
$AlCl_3 + 2[Al] = 3AlCl$	Spektrum und Berechnung[7]
$AlCl_3 = AlCl + Cl_2$	
$SiCl_4 + [Si] = 2SiCl_2$	Druckmessung[8]
$SiCl_2 + [Si] = 2SiCl$	Spektrum[9]
$CF_4 + [C] = 2CF_2$	Spektrum und Berechnung[10]
$CF_2 + [C] = 2CF$	

Manche Radikale, namentlich Hydride wie CaH, NH, NH_2, CH, CH_2, CH_3 u. a., entstehen in einem thermischen Gleichgewicht nicht durch Zersetzung der entsprechenden Muttersubstanz CaH_2, NH_3, CH_4, welche bei verhältnismäßig niederen

[1] Ausführliche Literatur siehe bei LEWIS und RANDELL «Thermodynamik», 1927.

[2] BONHOEFFER und REICHARDT, Z. physik. Chem. *A 139*, 75 (1928). DWYER und OLDENBERG, J. Chem. Physics *12*, 351 (1944).

[3] WIELAND und HERCZOG, Helv. Chim. Acta *29*, 1703 (1946).

[4] BRAUNE und KNOKE, Z. physik. Chem. *152*, 409 (1931).

[5] WIELAND und HERCZOG, Helv. Chim. Acta *32*, 889 (1949).

[6] THOMAS und WELSH, J. Iron & Steel Inst. (London) *172*, 69 (1952). SCHÄFER und HÖRNLE, Z. anorg. Chem. *263*, 261 (1950).

[7] FOSTER, RUSSEL & COCHRAN, J. Amer. Chem. Soc. *72*, 2580 (1950). HEISE und WIELAND, Helv. Chim. Acta *34*, 2182 (1951).

[8] SCHÄFER und NICKL, Z. anorg. Chem. *274*, 250 (1953).

[9] WIELAND und HEISE, Angew. Chem. *63*, 438 (1951).

[10] MARGRAVE und WIELAND, J. Chem. Phys. *21*, 1552 (1953).

Temperaturen einfach in die chemischen Elemente zerfällt, wohl aber durch Rekombination der Elemente bei sehr hohen Temperaturen. Autoreferat

R. Ruf (Zürich), *Über Absorptionsspektren von Ferrikomplexen mit Carbonsäuren*

Es wurden Beispiele von Absorptionskurven der Acetato-, Oxalato-, Citrato- und Tartrato-Komplexe mit Eisen (III) gezeigt und mit solchen von anorganischen Ferrisalzlösungen, deren Farbträger die basischen Hydrolyseprodukte sind, verglichen.

Nebst einer allgemeinen Interpretation der Spektren wurde auf die Bedeutung der Hydroxylgruppe im Ferrikomplex hingewiesen, die das Auftreten einer starken Absorptionsbande und damit die braunrote Färbung der Lösung zur Folge hat. Die Weinlandsche Regel, die kationischen Ferrikomplexen braunrote, anionischen Komplexen grüne Färbung zuschreibt, wird auf Grund der gemachten Beobachtungen wie folgt modifiziert: Ferrikomplexe, die an das Eisen gebundene Hydroxylgruppen enthalten, sind braunrot gefärbt. Autoreferat

R. Gut und G. Schwarzenbach (Zürich), *Die Stabilität von Komplexen der seltenen Erdmetalle*

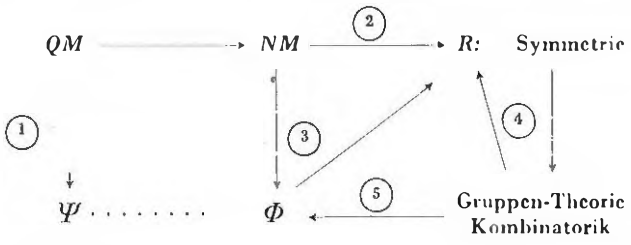
Es wurden die Stabilitätskonstanten der Komplexe der dreiwertigen Ionen der seltenen Erden mit den Anionen der Nitrilotriessigsäure, der Äthylendiamin-tetraessigsäure und der 1,2-Diamino-cyclohexan-N-N′-tetraessigsäure besprochen. Die Konstanten liegen für die Nitrilotriessigsäure zwischen log K_{LaX} = 10,2 und log K_{YbX} = 11,7, für die Äthylendiamintetraessigsäure zwischen log K_{LaY} = 14,7 und log K_{LuY} = 19,1, für die 1,2-Diaminocyclohexan-N-N′-tetraessigsäure zwischen log K_{LaY} = 16,7 und log K_{LuY} = 21,9. Die Konstanten der Yttriumkomplexe fallen bei der Nitrilotriessigsäure zwischen diejenigen von Eu und Gd, bei der Äthylendiamintetraessigsäure zwischen Tb und Dy und bei der Diaminocyclohexan-tetraessigsäure zwischen Gd und Tb. Die Scandiumkomplexe haben log-*K*-Werte, die etwa 3–4 Einheiten oberhalb derjenigen der Lutetiumkomplexe liegen. Die Reihe der Konstanten der Äthylendiamin-tetraessigsäure und der Cyclosäure zeigen ausgeprägte «Gadoliniumecken», die besonders schön hervortreten, weil die einzelnen Konstanten unter gleichen Bedingungen in homogener Lösung gemessen werden konnten. Diese Gadoliniumecken sind erneut Belege für eine Einteilung der seltenen Erden in zwei Gruppen: Ce–Gd und Tb–Lu. Bei der Nitrilotriessigsäure zeigt sich die Gadoliniumecke nur undeutlich. Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 17. Februar 1954

E. Heilbronner (Zürich). *Über die Anwendung quantenmechanischer Methoden auf Probleme der organischen Chemie.*

Obschon es in manchen Fällen gelingt, die Operatoren H_{op} der den organischen Chemiker interessierenden Systeme[1] im Rahmen der Quantenmechanik *(QM)* (vgl. Schema) aufzustellen, ist es nicht möglich, die dadurch bestimmten Eigenwertprobleme $(H_{op}\,\Psi = E\,\Psi)$ in einer physikalisch befriedigenden Weise zu lösen (1)[2]. Man ist deshalb darauf angewiesen, gewisse Näherungsmethoden *(NM)* der Quantenmechanik (Variationsrechnung, Störungsrechnung usw.) so mit Annahmen und Vereinfachungen zu durchsetzen, daß es gelingt, die gestellten Probleme innert nützlicher Frist, wenigstens in semiquantitativer Hinsicht, zu lösen, d. h. ein Resultat *(R)* entweder direkt (2) oder über die Näherungsfunktion Φ (3) zu erhalten[3] (semiquantitative Elektronentheorie, im Gegensatz zu den qualitativen Elektronentheorien im Sinne von R. Robinson und C. K. Ingold).



[1] Aus weiter unten angegebenen Gründen sollen hier nur Systeme mit großer Delokalisation (aromatische Kohlenwasserstoffe, Polyene usw.) berücksichtigt werden.

Dabei stellt sich die Frage, ob durch den unvermeidlichen Entzug des physikalischen Gehaltes die so gewonnenen Resultate *(R)* solch semiquantitativer Theorien nicht zu reinen Artefakten der eingeführten Näherungen und Annahmen entarten. Diese in Anbetracht der großen Zahl chemisch signifikanter Übereinstimmung zwischen Theorie und beobachtbaren Tatsachen zu verneinende Frage muß deshalb wie folgt neu formuliert werden: Welches sind jene wesentlichen Elemente solcher semiquantitativer Näherungsverfahren, die den Zusammenhang zwischen Theorie und beobachtbarer Wirklichkeit gewährleisten?

Es kann gezeigt werden, daß es sich bei diesen wesentlichen Elementen um Symmetrie-Eigenschaften der Näherungsfunktion Φ handelt:

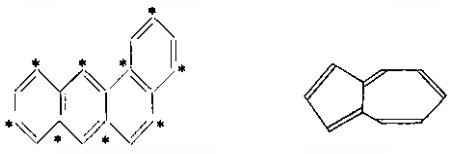
a) um die eigentliche Symmetrie (Symmetriegruppe $\mathfrak{G}$ der Deckoperationen),

b) um kombinatorische Symmetrien (Alternanz im Sinne von C. A. Coulson und G. S. Rushbrooke).

ad a: Die verwendeten Näherungsmethoden *(NM)* müssen so beschaffen sein, daß die Symmetrie der Molekel insofern ausgeschöpft wird, als zu jeder irreduziblen Darstellung $\Gamma^{(i)}$ (Symmetrie-Spezies) der Symmetriegruppe $\mathfrak{G}$ mindestens eine Näherungsfunktion $\Phi^{(i)}$ gefunden wird[4].

Es gelingt deshalb mittels der Gruppentheorie direkt (4) oder auf dem Weg über die Näherungsfunktion Φ (5), viele Aussagen über Eigenschaften und Zustände von organischen Molekeln zu machen, ohne Appell an arbiträre Parameter. Außerdem kann man oft durch Symmetrisierung niedrig symmetrischer Probleme eine bedeutende Vereinfachung der Methodik und eine wesentliche Reduktion des numerischen Aufwandes erzielen.

ad b): Neben den eigentlichen Molekel-Symmetrien bestimmen im übrigen innere, kombinatorische Symmetrien das Verhalten einer großen Klasse von Verbindungen, die man nach einem Vorschlag von C. A. Coulson und G. S. Rushbrooke als alternierende Verbindungen bezeichnet. Als solche werden jene Aromaten bezeichnet, deren AOs in zwei sich gegenseitig trennende Sätze (einen besternten und einen unbesternten) ein-



I II

[2] Die Zahlen in den Kreisen beziehen sich immer auf das Schema.

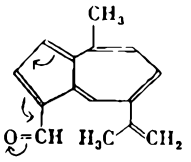
[3] Dies führt, je nach Annahmen und Vereinfachungen zur LCAO-MO-Theorie, zur VB-Theorie oder zum Elektronengasmodell, um nur drei der heute wesentlichsten Näherungsverfahren zu nennen.

[4] So bilden beispielsweise im Falle der LCAO-MO-Theorie die AOs χr aus denen die LCAO-MOs Φ aufgebaut sind, eine Basis für die reguläre Darstellung $\Gamma^{(reg.)}$ der Gruppe $\mathfrak{G}$. In dieser ist jede irreduzible Darstellung $\Gamma^{(i)}$ so oft enthalten, als ihrem Grad entspricht, so daß wir innerhalb dieses Verfahrens stets mindestens eine Näherungsfunktion $\Phi^{(i)}$ zu jeder irreduziblen Darstellung erhalten.

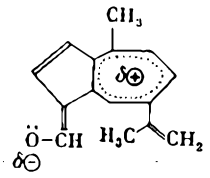
teilen lassen (z. B. 1,2-Benzanthracen [I]). Kann eine solche Einteilung nicht erfolgen, so bezeichnet man die Verbindung als nicht alternierend (z. B. Azulen [II]). Man kann zeigen, daß das Vorliegen der Alternanz eine wesentliche Voraussetzung der Anwendbarkeit der qualitativen Elektronentheorien bildet und daß vor allem der Erfolg der sich aus der VB-Theorie ableitenden Resonanztheorie auf diesen kombinatorischen Symmetrien beruht.

Fehlen diese Symmetrien (z. B. bei den Azulenen, Fulvenen, Troponen usw.), so versagen viele der qualitativen Regeln solcher Elektronentheorien. Es muß als ein Erfolg der semiquantitativen Elektronentheorien gebucht werden, daß sie in diesen Fällen zu einer wesentlichen Vertiefung des Verständnisses und zu semiquantitativ verifizierbaren Voraussagen führen.

So läßt sich beispielsweise zeigen, daß wenn man sich auf die Aussagen der LCAO-MO-Theorie stützt, nur die Formel III die experimentell beobachteten Eigenschaften des Lactaroviolin, (Absorptionsspektren im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralbereich, basische Eigenschaften, polarographische Reduktionspotentiale) zu erklären vermag. Dabei ergibt sich aus dem Vergleich der berechneten und experimentell gemessenen Daten, daß man diese Verbindung III in Analogie zu bekannten Formulierungen aus dem Gebiet der Tropone am treffendsten als IV zu formulieren hat.



III



IV

Schließlich sei, was sich aus den oben zitierten Argumenten ergibt, auf die Beschränkung auf Systeme mit großer Delokalisation hingewiesen, da nur bei solchen Systemen die Symmetrie-Eigenschaften über die absolute Größe der Parameter dominieren. Bei Systemen mit bedeutender Lokalisierung der Elektronen (aliphatische und alizyklische Verbindungen) herrscht im wesentlichen Additivität der Eigenschaften und damit gewinnt die absolute Größe der Parameter an Wichtigkeit.

Autoreferat

Sitzung vom 24. Februar 1954

W. KLEMM (Münster, Westfalen), *Neue Fluoro- und Oxokomplexe*

Vielfach kann man binäre Verbindungen anomaler Wertigkeit, die wenig beständig oder instabil sind, durch Komplexbildung stabilisieren. Durch Einwirkung von Fluor-Gas auf Gemische von Kalium- und Schwermetallverbindungen wurden zahlreiche, meist unbekannte *Fluorokomplexe* erhalten, wobei zum Teil anomale Wertigkeiten vorlagen, z. B. Cr^{IV}, Ni^{IV}, Ni^{III}, Cu^{III}, Ru^{V}, Rh^{IV}, Ag^{III}. Mit Ausnahme von $KAgF_4$ und $KAuF_4$ zeigten alle Komplexe die Koordinationszahl 6. Das magnetische Verhalten zeigte, daß einige Fluorkomplexe (z. B. von Ni^{III}, Ni^{IV}, Ru^{V}, Rh^{IV}), Durchdringungskomplexe sind, während K_3CoF_6 im Gegensatz zu allen anderen Co^{III}-Komplexen das magnetische Moment der Co^{3+} zeigte. Die gefundenen Gitterstrukturen entsprechen bei den Me_2XF_6-Komplexen drei Typen (trigonal, hexagonal und kubisch), wobei sich Zusammenhänge zwischen der Größe von Me einerseits, der von X andererseits und den stabilen Strukturen ergeben. Die $MeXF_6$- und Me_3XF_6-Verbindungen besitzen alle die gleiche Struktur (rhomboedrisch bzw. kubisch). – Bei den Oxokomplexen wurden die *Ba- (und Sr-) Manganate* (V) näher untersucht. Es gibt hier eine dem $Ba_3(PO_4)$ und eine dem $Ba_5(PO_4)_3OH$ entsprechende Struktur. Zwischen den Phosphaten, Arsenaten, Vanadaten (V), Chromaten (V) und Manganaten (V) besteht gegenseitige Mischbarkeit. Der Ionenradius von Mn^{5+} ist dem des As^{5+} sehr ähnlich. In der Reihe V^{5+}, Cr^{5+}, Mn^{5+} fallen die Radien etwas ab. Die Reflexionsspektren bei Mischkristallen wurden untersucht und zeigen Einflüsse der verschiedensten Art. – Durch sehr langes Erhitzen eines feinpulverigen Kaliumoxyds (beliebiger Zusammensetzung) mit Schwermetalloxyden in O_2-Atmosphäre bei sorgfältigstem Ausschluß von Feuchtigkeit wurden folgende *Oxo-Verbindungen des Kaliums* erhalten: $KCu^{III}O_2$, $K_2Ni^{IV}O_3$, $KFe^{III}O_2$, $K_2Fe^{VI}O_4$, $K_3Fe^{V}O_4$ und vermutlich $KCo^{V}O_3$; jedoch sind beim Co die Verhältnisse noch nicht streng reproduzierbar. Es ist aber wahrscheinlich, daß sich auf dieses Weise Fe^{V}- und Co^{V}-Verbindungen herstellen lassen und daß damit die letzten Lücken in der Reihe der Wertigkeiten ausgefüllt werden können. Autoreferat

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Lehrbuch der organischen Chemie. Zwölfte, verbesserte Auflage. Von P. KARRER. XX + 949 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954. Gebunden DM 59.70. – Das Lehrbuch macht den jungen Chemiestudenten mit den Methoden der Synthese und der Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen vertraut. Professor KARRER versteht es, die Fülle des in experimenteller Forschung erschlossenen Tatsachenmaterials – streng systematisch geordnet – mit bewundernswerter Klarheit zur Darstellung zu bringen. Die Gliederung des Inhaltes basiert auf Natur und Zahl der funktionellen Gruppen in organischen Verbindungen. Manche Abschnitte der neuen Auflage erfuhren eine gründliche Überarbeitung. Es ist zu begrüßen, daß der Verfasser auf die Behandlung von Reaktionsmechanismen auf elektronentheoretischer Grundlage mehr Gewicht legte und damit dem berechtigten Wunsch vieler Leser früherer Auflagen stattgibt. – Auch bei der Einordnung der zahlreichen, technisch eminent wichtigen Kunststoffgruppen in das Gesamtwerk ist der Autor seinem Streben nach folgerichtiger Gliederung treu geblieben. In dieser Einheitlichkeit und in der geschickten Abgrenzung des Stoffes mit gewollter Betonung alles Wesentlichen liegt die Stärke und der Erfolg des KARRERschen Lehrbuches begründet! – Die neuere chemische Literatur konnte bis Frühjahr 1953 einbezogen werden. Das vorzüglich ausgestattete Buch enthält ein umfassend angelegtes Inhalts- und Sachverzeichnis. – Trotz der verhältnismäßig raschen Folge der Neuauflagen seit dem ersten Erscheinen (1927) ist die *Organische Chemie* von P. KARRER nicht in ihrer ursprünglichen Form «erstarrt»; vielmehr hat sie mit der stürmischen Entwicklung dieser Wissenschaft Schritt gehalten. Studierende, Forschungs- und Betriebschemiker können sich kein besseres Lehr- und Nachschlagebuch wünschen. H. AMMANN

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 9: *Schwefel*, Teil A, 3. Lieferung. XVI + 252 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Geheftet DM 142.–. – In der vorliegenden Lieferung wird «Das Element Schwefel» behandelt: Bildung und Darstellung, Das System Schwefel, Physikalische Eigenschaften, Elektrochemisches Verhalten, Chemisches Verhalten, Nichtwässerige Lösungen, Schwefel als Lösungsmittel. Die Literatur ist bis Ende 1949 berücksichtigt. – Das Gmelin-Institut hat mit finanziellen Schwierigkeiten zu kämpfen. Der Erlös aus den Verkäufen des *Gmelin-Handbuches* deckte bisher nur etwa einen Fünftel der Gesamtaufwendungen. Der Preis wurde daher für alle Lieferungen heraufgesetzt. Auch so ist

das Werk bei weitem nicht selbsttragend. Wenn man berücksichtigt, daß hier die ganze anorganische Originalliteratur, von Fachleuten zusammengetragen und verarbeitet, in übersichtlicher Form dargeboten wird, ist der Wert des Werkes für Wissenschaft und Technik gar nicht abzuschätzen.

W. Buser

Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten, Lebensmittel-Chemiker, Mediziner und Biologen. Von Fischer-Frerichs-Awe. 10. Auflage, Lieferung 4. Seiten 385–512. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1953. Broschiert DM 16.40. – Die vierte Lieferung umfaßt die Fortsetzung des Quecksilbers, die Schwermetalle der I., IV. bis VII. Nebengruppe des periodischen Systems und den das Vorkommen, die Gewinnung, Verhüttung und Veredelung betreffenden Teil des Eisens wie auch dessen physiologische Bedeutung. Wie in den früheren Lieferungen sind auch hier in geschickter Art theoretische Betrachtungen über das Massenwirkungsgesetz, das Löslichkeitsprodukt und ein sehr prägnantes und wertvolles Kapitel über Kolloide in die Einzelbesprechungen der Metalle eingestreut. Etwas weniger glücklich erscheint uns der Abschnitt über Photographie, indem sehr viel Einzelheiten nur kursorisch erwähnt werden, welche für den Pharmazeuten und Mediziner nur untergeordnete Bedeutung besitzen und ruhig weggelassen werden könnten. Dafür wäre Platz gewonnen worden, das Wesen der Photochemie und deren Bedeutung für die Biologie etwas eingehender herauszuschälen. Desgleichen muß man sich fragen, ob eine derart eingehende Behandlung der Gewinnung und Aufbereitung der Eisenerze wie deren Verhüttung und die Veredelung des Roheisens nicht den Rahmen eines Lehrbuches der Chemie für Pharmazeuten und Mediziner etwas sprengt und mehr den technisch ausgerichteten Chemiker interessiert, obschon diese Dinge in sehr anregender und interessanter Weise dargeboten werden. Diese kleinen Schönheitsfehler beeinträchtigen aber den guten Gesamteindruck, den die Lektüre dieses Buches vermittelt, in keiner Weise, und es kann rückhaltlos empfohlen werden.

H. Mühlemann

Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 11. Von R. E. Kirk und D. F. Othmer. XVI + 950 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. – Der neue Band dieses Nachschlagewerkes umfaßt in alphabetischer Anordnung die Abschnitte «Polyalkohole bis Rutin». Es ist als Vorteil zu werten, daß der dargebotene Stoff in größeren Kapiteln zur Behandlung kommt. Dadurch gelingt es, die sachlichen Zusammenhänge klar hervortreten zu lassen. Die *Enzyklopädie der Chemischen Technologie* sticht durch ihre übersichtliche und lebendige, auf das Wesentliche beschränkte Darstellung hervor. Die einzelnen Sachgebiete werden auf breiter Grundlage erörtert. Der Leser erhält Auskunft über fabrikationstechnische und wirtschaftliche Fragen, über qualitative und quantitative Unterschiede von Rohstoffen und Produktionsgütern, über Laboratoriumsmeßmethoden usw. Einige nachstehend herausgegriffene Abschnitte des II. Bandes können einen nur unvollkommenen Begriff von der Reichhaltigkeit des Lexikons geben: Potentiometrie – Pulvermetallurgie – Krafterzeugung – Hochdrucktechnik – Reproduktionsprozesse – Proteine – Radikale – Chemie der radioaktiven Stoffe – Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung mit Röntgen- und Gammastrahlen – Reppe-Chemie – Natürliche und synthetische Harze – Rheologie – Kautschuk. Der Technologie des Kautschuks sind – der Bedeutung entsprechend – textlich allein 135 Seiten gewidmet. Die Vielseitigkeit der Enzyklopädie kommt auch in der Aufnahme eines 22 Seiten beanspruchenden Abschnittes über die Qualitätskontrolle auf mathematisch-statistischer Grundlage zum Ausdruck. Achtzig Mitarbeiter haben Anteil am Zustandekommen dieses umfassenden Standardwerkes. Die mit den Namen der Autoren signierten Kapitel werden durch zahlreiche Literaturangaben vervollständigt. Die Ausstattung des Werkes ist vorbildlich. Die *Enzyklopädie der Chemischen Technologie* verdient größte Verbreitung.

H. Ammann

Detergency Evaluation and Testing. Von J. C. Harris. X + 210 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 3.75. – Das vorliegende Handbuch der Arbeitsmethoden zur Prüfung und Bewertung von Waschmitteln stellt eine Sammlung von Prüfmethoden dar, die von der Monsanto Chemical Co. entwickelt wurden. In der Einführung werden die allgemeinen Prüfmethoden zur Bestimmung der Eigenschaften oberflächenaktiver Substanzen behandelt, wobei auch auf die Verwendung radioaktiver Indikatoren eingegangen wird. – Die einzelnen Kapitel behandeln die Bestimmung der Säure- und Alkalibeständigkeit sowie die Stabilität gegenüber Metallionen. Die Oberflächen- und Grenzflächenspannungswerte und der Spreitungskoeffizient oberflächenaktiver Stoffe werden in tabellarischen Zusammenstellungen gebracht, die allerdings auf die Produkte der Monsanto beschränkt sind. Die für die Bestimmung der Benetzung, der Schaumfähigkeit, der Löslichkeit und des Waschvermögens verwendeten Laboratoriumsvorrichtungen werden eingehend beschrieben und auch der Einfluß der Wasserhärte, der Bleichmittel usw. behandelt. Von praktischem Interesse sind die Angaben über die Standardisierung der Anschmutzung und der Normen für Färbung usw. – Das Buch behandelt hauptsächlich praktische Prüfmethoden, die sich in langjährigen Versuchen bewährt haben, und bringt für den Fachmann eine Reihe von wertvollen Hinweisen. Es füllt eine Lücke im vorhandenen Schrifttum über die Reinigungsmittel aus und kann daher wärmstens empfohlen werden.

H. Hopff

Physikalische und technologische Prüfverfahren für Lacke und ihre Rohstoffe. Von F. Wilborn. Band I und II, XX + 856 Seiten. Berliner Union, Stuttgart 1953. Gebunden DM 165.–. – Zur Prüfung von Lacken und deren Rohstoffen werden je länger je mehr Methoden aus den verschiedensten Teilgebieten der Physik und Chemie herangezogen. Da die zweckmäßige Anwendung dieser Prüfmethoden und ihre richtige Interpretation vielfach Spezialkenntnisse voraussetzt, ist die Darstellung des Gesamtgebietes der Lackprüfung heutzutage eine für den einzelnen kaum mehr zu bewältigende Aufgabe. Im vorliegenden Werk wurde diese Schwierigkeit durch den Beizug zahlreicher Fachleute überwunden, wobei allerdings eine gewisse Uneinheitlichkeit in der Darstellung sowie einzelne Wiederholungen im Text in Kauf genommen werden müssen. – Das Werk lag im Jahr 1944 bereits fertig gedruckt vor, die ganze Auflage fiel aber den Kriegsereignissen zum Opfer. Obschon die vorliegende Neuausgabe überarbeitet wurde, haben doch neuere Arbeiten in nur bescheidenem Rahmen Berücksichtigung gefunden und unter den zahlreichen Literaturangaben sind relativ wenige aus den letzten zehn Jahren anzutreffen. So finden denn auch neuere Methoden, wie z. B. Mikrohärteprüfung oder Elektronendiffraktion, keine Erwähnung, und andere Verfahren, wie Elektronenmikroskopie oder Prüfungen mittels radioaktiver Isotopen, sind nur kurz gestreift. – Das Werk beschränkt sich, mit einzelnen Ausnahmen, auf die physikalischen und technologischen Prüfungen und gliedert sich in die drei Hauptteile: 1. Die Rohstoffe, 2. Die Anstrichstoffe (Band I) und 3. Der Anstrich, dem als 4. und 5. Teil eine Auswahl besonderer Anstrichstoffe sowie ein Abschnitt über Photographie in der Anstrichtechnik und über Geräte für Lacklaboratorien folgt (Band II). Die Prüfverfahren sind teils ausführlich beschrieben, teils wird auf die Originalliteratur verwiesen. – Einzelne Kapitel, wie die Farbmessung oder die Viskositätsmessung, sind durch allgemeine Betrachtungen eingeleitet. Ähnliche einführende Zusammenfassungen und teilweise kritischere Betrachtungen wären auch bei andern Abschnitten zu wünschen, wofür dann die Beschreibung der einzelnen Verfahren, wie z. B. im Abschnitt der Kurzprüfungen, ohne an Wert zu verlieren, kürzer gefaßt werden könnten. – Gesamthaft gesehen entspricht die vorliegende Zusammenstellung der gebräuchlichsten physikalischen und technologischen Prüfverfahren jedoch zweifellos einem Bedürfnis und das in Fach-

kreisen längst erwartete Werk füllt eine bis anhin bestehende Lücke in der deutschsprachigen Fachliteratur aus und wird dem Rohstoff- und Lackchemiker wie auch dem interessierten Verbraucher als Nachschlagewerk von großem Nutzen sein.

M. Hochweber

Dechema-Werkstoff-Tabelle. 3. Bearbeitung. 2. Lieferung. Bearbeiter: E. Rabald und H. Bretschneider. 100 Einzelblätter. Verlag Chemie, Weinheim 1954. – Die bis jetzt erschienenen beiden Lieferungen, die Stichworte «Abietinsäure» bis «Benzilsäure» umfassend, erlauben eine Beurteilung der gegenüber den früheren Bearbeitungen wesentlich erweiterten und verbesserten neuen Ausgabe. In bezug auf die chemische Beständigkeit von Werkstoffen sollen rund 1000 Agenzien behandelt werden. Es ist für jedes derselben ein besonderes Blatt bestimmt, welches ein Verzeichnis von 96 in drei Hauptgruppen eingeteilten Werkstoffen enthält: Metalle und ihre Legierungen, Nichtmetallische organische Stoffe, Organische Natur- und Kunststoffe. Die in Beständigkeitstabellen üblichen Zeichen ermöglichen eine rasche Orientierung über das Verhalten der Werkstoffe. Anmerkungen auf der Rückseite der Blätter geben speziellere, zum Teil mit Literaturangaben versehene Ausführungen. Die Blätter berücksichtigen nicht nur chemische Stoffe im engeren Sinne, sondern auch weitere angreifende Agenzien verschiedener Art, von denen aus der vorliegenden Lieferung die Begriffe «Apfelwein», «Atmosphäre» und «Auspuffgase» als Beispiele erwähnt werden sollen. Die Blätter sind alphabetisch geordnet und zudem mit Ordnungszahlen versehen. Damit lassen sich nicht nur weitere Blätter einordnen oder auswechseln, sondern es wird auch eine systematische Ordnung nach anderen Gesichtspunkten, z. B. nach fremdsprachigen Bezeichnungen, ermöglicht. Wie die Herausgeber mit vollem Recht bemerken, soll die *Dechema-Werkstoff-Tabelle* als Wegweiser und nicht als Rezeptbuch für die Beständigkeit von Werkstoffen gegenüber bestimmten angreifenden Mitteln aufgefaßt werden. Um Fehlschlüsse zu vermeiden, sind in der Praxis noch zahlreiche Faktoren zu berücksichtigen, und im Zweifelsfalle entscheidet schließlich doch der Versuch.

A. Bieler

Planen und Auswerten von Versuchen. Band 13 der «Reihe der experimentellen Biologie». Von A. Linder. 182 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel 1953. Gebunden Fr. 21.—, broschiert Fr. 17.50. – Eine *objektive* Beurteilung von Versuchsergebnissen ohne die statistischen Prüfverfahren ist undenkbar. Die Anlage des Versuchs*planes* entscheidet über die Ergiebigkeit und Zuverlässigkeit der Ergebnisse. A. Linder, eine anerkannte Autorität auf dem Gebiet der mathematischen Statistik, hat es übernommen, die vorliegende Einführung für Naturwissenschafter, Mediziner und Ingenieure zu verfassen. Der Autor legt das Schwergewicht des Buches, bei bewußter Beschränkung auf verhältnismäßig einfache Fälle, auf die grundlegenden Gedankengänge der Planung und Auswertung von Versuchen. Zahlreiche Beispiele aus der biologischen, medizinischen, industriellen und landwirtschaftlichen Forschung tragen wesentlich zum Verständnis der Grundsätze und mathematischen Operationen bei, deren konsequente Befolgung genauere und allgemeingültigere Schlüsse zu ziehen gestattet als bisher mit anderen Arbeitsmethoden erhalten wurden. – Professor Linder gibt Einblick in die fast unerschöpflich scheinende Anwendbarkeit der statistischen Versuchsplanung. Das Studium des Buches regt zu neuen Ideen an und bringt dem Leser die Bedeutung der «Großzahlforschung» zum Bewußtsein.

H. Ammann

Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Von Olaf Samuelson. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden $ 6.50. – Die rapide Entwicklung auf dem Gebiet der Kunstharzaustauscher, wobei besonders die Entionisierung des Wassers hervorzuheben ist, lenkte die Aufmerksamkeit der Analytiker auf diese Substanzen. Tatsächlich können durch diese äußerst wirksamen Stoffe quantitative Trennungen durchgeführt werden. In Professor Samuelsons Buch sind die bis jetzt erzielten Resultate einer solchen Verwendung zusammengefaßt. – Das Buch ist in drei Teile gegliedert. Der erste Teil befaßt sich mit den grundlegenden Eigenschaften der Ionenaustauscher und mit der Wirksamkeit und der Selektivität gegenüber den verschiedenen Ionen. Der zweite Teil behandelt die experimentelle Ausführung des Verfahrens, Korngröße, Durchflußgeschwindigkeit, Lösungskonzentration usw. Der Hauptteil des Buches ist den spezifischen Anwendungen gewidmet, wobei detaillierte Vorschriften gegeben werden. – Beim Studium und bei der Anwendung des Ionenaustauschverfahrens ist man immer wieder erstaunt über die Einfachheit und Wirksamkeit der Ionenaustauscher. Samuelsons Buch kann als Pionierwerk auf diesem Gebiet angesprochen werden. Als Handbuch zur Einführung in die Chemie der Ionenaustauscher leistet es vorzügliche Dienste. – Die Anwendung des Ionenaustauschverfahrens in der analytischen Chemie steckt heute noch in den Anfängen. Samuelson zeigt jedoch auf, welch große Möglichkeiten dieses Verfahren bietet und mit welch einfachen Mitteln bisher äußerst schwierige analytische Trennungen und Bestimmungen durchgeführt werden können.

P. Urech

Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen, 2. Band: *Die Kristallisation in der Verfahrenstechnik*. Von G. Matz. VIII + 194 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Geheftet DM 19.50, gebunden DM 22.50. – Im 2. Band der «Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen» hat der Verfasser mit der Kristallisation ein in der Literatur bis jetzt verhältnismäßig wenig berücksichtigtes Gebiet behandelt. Das Werk stellt eine Verbindung der theoretischen Grundlagen mit der verfahrenstechnischen Durchführung der Kristallisation her und dient daher sowohl dem Chemiker und Physiker wie dem Ingenieur. Ferner wird auch die Rolle der Kristallisation im Rahmen der übrigen Einheitsoperationen für die Stofftrennung betrachtet. Der theoretische Teil ist vielseitig und enthält auch Kapitel speziellerer Art, wie z. B. über die Einwirkung von Ultraschall oder radioaktiven Stoffen auf die Kristallisation, ferner über die als Sublimation bekannte Kristallisation aus der Gasphase. Im verfahrenstechnischen Teil sind die verschiedenen Prinzipien der Lösungskristallisatoren und der Schmelzkristallisatoren übersichtlich dargestellt und durch gute Skizzen erläutert. Die für den Praktiker oft wichtige Frage der Verteilung der Kristallkörner auf die verschiedenen Kornklassen ist Gegenstand eines besonderen Anhanges über die Kornverteilung des Kristallisates. Das mit ausführlichem Literaturverzeichnis versehene Werk behandelt bei relativ bescheidenem Umfang den Stoff in konzentrierter Form und schließt in willkommener Weise eine Lücke in der Literatur über die Verfahrenstechnik.

A. Bieler

Organic Crystals and Molecules. Von J. M. Robertson. Theory of X-Ray Structure Analysis with Applications to Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1953. XI + 340 Seiten. Gebunden $ 5.00. – Es ist dies das erste zusammenfassende Buch über Kristallstrukturen organischer Verbindungen. Der erste Teil, mit 150 Seiten beinahe die Hälfte, behandelt aber – entsprechend dem Untertitel – allgemein die Theorie der modernen Kristallstrukturanalyse (32 Kristallklassen, 14 Bravais-Gitter, 230 Raumgruppen, Röntgeninterferenztheorie, Fourier-Synthese, Phasenproblem, Patterson-Synthese) in klarer und knapper Darstellung. Der zweite Teil gibt eine schöne Behandlung der Bauprinzipien einiger ausgewählter Strukturen organischer Verbindungen, wobei insbesondere die vom Verfasser und seiner Schule bearbeiteten genauen Analysen von aromatischen Kohlenwasserstoffen erwähnt werden mögen, welche einen Vergleich mit quantenmechanisch berechneten Atomabständen gestatten. Weiter sind zu nennen die Behandlung der Wasserstoffbin-

dung und die im allgemeinen immer noch viel zu wenig bekannte und benutzte Anwendung röntgenographischer Methoden zur Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Ein Kapitel über Makromoleküle schließt diese erfreuliche Neuerscheinung. W. NOWACKI

Kunststoffe in Amerika. Von K. MIENES. 59 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1954. Geheftet DM 4.80. – Das Heft vermittelt einen guten Überblick über den gegenwärtigen Stand der Kunststoffindustrie in Amerika, wie er vom Verfasser während einer Studienreise gewonnen worden ist. Der auch dem Laien leicht verständliche Text wird durch zahlreiche gute Abbildungen und Skizzen ergänzt. A. BIELER

Kunststoff-Bestimmungstafel. Von H. SAECHTLING. Zweite, neubearbeitete Auflage. Format 84 × 29,7 cm, gefalzt. Verlag Carl Hanser, München 1954. DM 2.–. – Eine Anzahl genau beschriebener Prüfmethoden und eine Bestimmungstafel erlauben dem Praktiker die Einreihung der untersuchten Kunststoffe in die entsprechenden Stoffklassen. A. BIELER

Nuclear Moments. Von N. F. RAMSEY. X + 169 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden $ 5.–. – Seit der Durchführung der ersten erfolgreichen Messung der paramagnetischen Kernresonanz durch BLOCH und PURCELL im Jahre 1946 entwickelten sich die radiospektroskopischen Untersuchungsmethoden rasch zu einem Wissenszweig, welcher schon heute zu den interessantesten der modernen Physik und physikalischen Chemie gehört. So erwiesen sich diese Methoden bald als leistungsfähige Hilfsmittel zur Behandlung mancher Probleme, sowohl der Physik als auch der Chemie. Das vorliegende Werk ist vorzüglich geeignet, einem weiteren Kreise interessierter Physiker und Chemiker einen zeitgemäßen Überblick über das Gebiet der Methoden des Kernmagnetismus zu verschaffen. Während die ersten Abschnitte dem Physiker eine Zusammenfassung der experimentellen Methoden, der bis Ende 1952 bekannten Werte von Kernmomenten und der bisherigen theoretischen Arbeiten bieten, so sind die neu verfaßten späteren Abschnitte auch für den physikalischen Chemiker eine wertvolle und anregende Informationsquelle. Nicht nur vermitteln sie auf knappem Raum Einsicht in manche unerwartete Zusammenhänge zwischen Kernresonanzerscheinungen und Begriffen der physikalischen Chemie, wie Hybridisierung, Geschwindigkeit von Austauschreaktionen u.a.m., sondern sie legen auch dar, daß die Radiospektroskopie als Hilfsmittel der Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen Beachtung verdient.

H. H. GÜNTHARD

Die Bedeutung des Blutchemismus. Von E. LEUPOLD. VI + 207 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954. Gebunden DM 48.–. – Dieses Buch, das hier nur in seinen biochemischen Aspekten besprochen werden soll, vereinigt die Ergebnisse einer langen Reihe von Untersuchungen am Pathologischen Institut der Universität Köln. Der Verfasser spritzt physiologisch vorkommende, organische und anorganische Substanzen in die Blutbahn (Tierversuch) und beobachtet mit der Technik des Pathologen die erzeugten Veränderungen an Lungen, Nieren und weiteren Organen. Gleichzeitig wird der Blutgehalt an Lipoidphosphor, Blutzucker und Cholesterin chemisch analysiert. Die drei genannten Substanzen werden als eine biologische Einheit betrachtet, und es wird festgestellt, daß das Verhältnis des Cholesteringehaltes zum Produkt der Gehalte von Zucker und Lipoidphosphor den Phosphatidwerten parallel verläuft. Die Verhältniszahlen (Quotienten) der Gehaltswerte werden als System bezeichnet und aus ihrer Bewegung, der Systemreaktion, weitreichende Schlüsse gezogen. Nun ist bekannt, daß die genannten, niedermolekularen Stoffe im intermediären Stoffwechsel zu vielerlei Reaktionen herangezogen werden und sich rasch mit den endogen entstandenen Substanzen mischen. Ebenso ist die mittlere Verweilzeit im Blutkreislauf ganz verschieden; so weiß man aus Isotopenversuchen, daß sie für das Cholesterin im Blutserum des Menschen 11,5 Tage beträgt, gegenüber nur 1,2 Std. für den Blutzucker bei der Ratte. Es erscheint deshalb fraglich, ob man aus den gegebenen analytischen Daten unmittelbar Stellung nehmen kann zu so komplexen Vorgängen im Organismus wie Zellproliferation und dem Abbau von Tumoren. Die neue Literatur ist ungenügend berücksichtigt. Dagegen sind Ausstattung des Buches, Druck und Klischierung vorzüglich.

CH. WUNDERLY

Moderne Rezeptur für Ordination und Praxis. Von ZWIEAUER-BURES. Zweite, erweiterte Auflage. IX + 379 Seiten. Verlag Wilhelm Maudrich, Wien 1954. Gebunden Fr. 13.–. – Das fast 400 Seiten umfassende Buch stellt ein Nachschlagewerk dar über die wichtigsten Medikamente der gesamten Medizin. Die klassischen im deutschen Sprachgebiet verwendeten Rezepte und Spezialitäten sind in sehr klarer Weise und sehr gut auffindbar angeordnet. Nach tabellarischen Angaben über Maximaldosen und Dosen in den verschiedenen Lebensaltern sind die wichtigsten Spezialgebiete der Medizin alphabetisch angeordnet. In jedem Kapitel sind wiederum die hauptsächlichst vorkommenden Affektionen alphabetisch erwähnt mit den dabei angewandten Rezepturen und Spezialitäten, wobei immer besonders genau die Dosierung angegeben ist. Außerdem gibt der Verlag für medizinische Wissenschaften in Wien für jedes Spezialgebiet neu erschienene Lehrbücher an. Besonders gut gelungen sind die Kapitel über Antibiotika, Sulfonamide und Vergiftungen. – Das Buch stellt ohne Zweifel für den Allgemeinpraktiker auf dem Lande, der sich mit allen Fällen der gesamten Medizin befassen muß, eine große Bereicherung dar. Für den Spezialarzt kann es dann wertvoll sein, wenn er sich ausnahmsweise mit einer ihm fernliegenden Affektion abgeben muß. Sicher wird auch diese zweite, erweiterte Auflage eine große Verbreitung erfahren. A. SPRENG

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Lehrbuch der organischen Chemie. Von L. F. FIESER und MARY FIESER. XX + 1244 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 56.–.

Glutaminsäure. Von K. KERGL, K. KOEHKE und H. HAURY. 128 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart 1954. Geheftet DM 12.80.

Auskunftsbuch für die chemische Industrie. 18. Auflage. Von H. BLÜCHER. 1386 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1954. Gebunden DM 90.–.

Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik. 3., verbesserte Auflage. Von H. SALMANG. VII + 335 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1954. Gebunden DM 28.50.

Kurze Einführung in die Kolloidchemie. 3., ergänzte Auflage. Von A. LOTTERMOSER / C. KALAUCH. VIII + 260 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1954. Gebunden DM 10.30.

Die Kristallisation in der Verfahrenstechnik. Von G. MATZ. Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen, Band 2. VIII + 194 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1954. Geheftet DM 22.50.

Die chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte. Band II: Produkten- und Lieferanten-Verzeichnis. 204 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH., Zürich 1954. Gebunden Fr. 18.–.

The Collected Papers of Peter J. W. Debye. XXI + 700 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 9.50.

Anstrichmängel und Anstrichschäden. Ihre Ursachen und Verhütung. Von M. HESS. XIV + 511 Seiten. Verlag Berliner Union, Stuttgart 1954. Gebunden DM 75.–.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques: fabrication, utilisation

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, La Haye (Pays-Bas):

291514 (P 48). Mélange apte à durcir en donnant des produits résineux. Il contient un précondensat de résine éthoxyline possédant plus d'un groupe époxyde-1,2 par molécule et, comme durcissant, de l'acide oxalique. Laques, vernis, films, fibres, objets divers, etc.

291515 (P 48). Mélange apte à durcir en donnant des produits résineux. Même composition et mêmes applications que le mélange précédent, sauf que l'acide oxalique est remplacé par la triéthylamine comme durcissant.

291821 (P 49). Masse utilisable notamment comme adhésif. Elle contient un précondensat de résine éthoxyline possédant plus d'un groupe époxyde par molécule et dérivant pour au moins 50% d'un diphénol, et 7–25 % de benzyldiméthylamine comme durcissant.

292092 (P 49). Préparation de mélanges stables, propres à une mise en œuvre ultérieure, de mélanges contenant des polymérisats. Une solution d'un monomère et d'un polymère obtenu à partir d'un polyacide et d'un alcool oléfinique, en proportions déterminées, est, après addition d'un catalyseur de polymérisation, dispersée dans un gaz à température élevée.

292417 (P 49). Masse caoutchouteuse plastifiée vulcanisable. Le plastifiant comprend 15–60 % d'acide naphténique et une fraction du pétrole bouillant à au moins 150 °C sous 1 mm Hg.

295069 (P 49). Préparation de mélanges durcissables en formant des produits résineux. Un précondensat de résine éthoxyline, contenant plus d'un groupe époxyde par molécule, est traité avec une quantité déterminée d'un durcissant, et ce produit est mélangé avec une nouvelle quantité du précondensat susdit.

295070 (P 49). Polymérisation de composés oléfiniques insolubles dans l'eau, en phase aqueuse. On introduit le monomère divisé à l'état fluide dans la phase aqueuse, de façon que le mouvement de ses particules par rapport à la phase aqueuse soit dû à la différence du poids spécifique entre les deux phases.

Hellefors Bruks Aktiebolag, Hällefors (Suède):

291516 (50). Fabrication d'objets. Un matériel fibreux désagrégé, contenant de la lignocellulose, est soumis à une mouture, à au moins 50 °C, dans une solution alcaline (au plus 0,7 % NaOH), puis mis en forme.

Reinhard Stäger, Berne (Suisse):

291517 (50). Procédé pour coller des pièces en matières plastiques contenant des plastifiants. Avant collage au moyen d'un adhésif, une des pièces à coller au moins est recouverte d'une couche imperméable au plastifiant.

Pedro Petroni, São Leopoldo (Brésil):

291518 (P 51). Obtention d'une feuille élastique microporeuse. On incorpore un mélange de pierre ponce et de gel de silice dans du caoutchouc, on forme une couche que l'on vulcanise de façon à chasser l'eau contenue dans le gel de silice.

Interwood AG., Zoug (Suisse):

291820 (50). Produit souple, constitué principalement par un matériel fibreux dont les particules individuelles sont liées avec une quantité relativement faible d'un liant ductile.

Etat Français (Ministère de la Défense Nationale, représenté par Monsieur le Directeur du Service des Poudres), Paris (France):

291822 (P 49). Obtention de nitrocelluloses plastifiées granulées. Une nitrocellulose divisée est mise en suspension dans un milieu aqueux, agitée en présence d'un mélange solvant-plastifiant insoluble et la masse granulée est chauffée sous agitation jusqu'à élimination du solvant.

Röhm & Haas GmbH., Darmstadt (Allemagne):

291823 (P 50). Obtention de feuilles, films, etc. à haute résistance à la chaleur. On forme ces articles avec un polymérisat obtenu en copolymérisant du méthacrylate de méthyle avec 5–35 % et 0,1 à 10 % de constituants aptes à former un réseau à l'aide, respectivement, de valences secondaires et de valences principales.

294025 (P 42). Résine uréique durcissable, soluble dans l'eau. Par réaction entre de l'urée, de l'acroléine et de la formaldéhyde (conditions acides; 1 mole urée / 2–4 moles aldéhyde), en présence d'eau et au-dessous de 100 °C.

295076 (P 44). Polymérisation de composés non saturés en émulsion aqueuse. On opère en présence d'un stabilisateur insoluble dans l'eau mais soluble dans le monomère.

Farbwerke Höchst vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst (Allemagne):

291824 (P 50). Préparation de polymérisats granulés par polymérisation de composés vinyliques en milieu aqueux en présence d'activateurs et d'émulgateurs ou de colloïdes protecteurs. La réaction est effectuée en outre en présence de quantités déterminées de sels métalliques.

293441 (P 50). Préparation d'articles du genre feuilles, à l'aide d'une matière de charge et d'un liant. On utilise un mélange d'une matière de charge, d'une dispersion aqueuse d'ester polyvinylique et d'une substance à action hydrophobe.

294028 (P 50). Préparation de polymérisats plastifiés du chlorure de vinyle. On introduit simultanément, pendant la polymérisation, du monomère et du plastifiant en proportions correspondant à celles qui se trouvent dans le polymère qui se sépare.

295065 (P 41). Préparation de produits de condensation terpènes-phénols. On opère en présence de fluorure de bore ou de complexes de ce fluorure.

295066 (P 42). Préparation d'alcool polyvinylique ou de ses dérivés solubles dans l'eau. On saponifie l'émulsion aqueuse d'ester vinylique obtenue par polymérisation en émulsion.

American Viscose Corporation, Philadelphia (USA):

291825 (P 50). Composition susceptible d'être filée. Par mélange d'un polymère d'acrylonitrile à au moins 90 % d'acrylonitrile avec un copolymère à 10–70 % d'acrylonitrile ou de méthacrylonitrile, dans la proportion de 50 à 98 parties du premier pour 100 des deux.

293439 (P 49). Ether hydroxyéthylique de cellulose soluble dans l'eau. On fait réagir un éther hydroxyéthylique de cellulose soluble dans les alcalis mais insoluble dans l'eau et contenant 0,1–0,5 groupe d'oxyde d'éthylène par unité de glucose avec un oxyde d'éthylène, à 80–100 °C et sous pression.

294027 (P 49). Composition contenant une résine thermodurcissable en présence d'un acide et un catalyseur latent de durcissement constitué par un sel déterminé d'une base hexaméthylène-tétraminium.

294344 (P 49). Fabrication de filaments, pellicules, tubes, etc. à l'aide de colloïdes hydrophiles. Une dispersion du colloïde est mise sous la forme du produit à obtenir, puis traitée avec un bain contenant des radicaux phosphate et des atomes de métal alcalin, à un *p*H de 1 à 8.

294348 (51). Fabrication d'articles par extrusion d'une solution d'un polymère d'acrylonitrile contenant au moins 80 % d'acrylonitrile dans un bain miscible avec le solvant du polymère, formé pour au moins 50 % d'un hydrocarbure comportant un noyau cyclique à 6 atomes de carbone.

295068 (P 50). Fabrication d'articles extrudés. On utilise un copolymère ternaire contenant, en poids, 70–84 % d'acrylonitrile, 1–10 % d'une amine tertiaire hétérocyclique vinyl-substituée, et jusqu'à 20 % de méthacrylonitrile.

295073 (51). Fabrication d'articles à molécules orientées en polyacrylonitriles à au moins 75 % d'acrylonitrile. Après formation et avant étirage à chaud, les articles sont traités de façon à en ramener la teneur en solvant à une valeur de 1,5% ou inférieure.

Industrial Rayon Corporation, Cleveland (USA):

292091 (P 49). Fabrication d'articles par extrusion d'une dispersion d'un polymère d'acrylonitrile à au moins 80 % d'acrylonitrile dans un carbonate cyclique d'un dialcool aliphatique inférieur, dans un bain de coagulation contenant un polyalcoylène-glycol.

294026 (P 48). Fabrication d'articles présentant une orientation moléculaire. On utilise une solution d'un copolymère d'acrylonitrile et d'un éther monovinylique aminé, polymère ayant un poids moléculaire d'au moins 10000 et renfermant au plus 10 % dudit éther; l'article formé est débarrassé du solvant et traité thermiquement.

Sixten Magnus Hjelte, Stockholm (Suède):

292419 (P 49). Fabrication de plaques dures. Une plaque en un matériel fibreux est imprégnée d'une matière bitumineuse puis chauffée jusqu'à élimination des constituants les plus volatils.

Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main-Fechenheim (Allemagne):

292420 (P 49). Préparation de solutions de polyacrylonitriles. Une suspension du polymérisat dans le solvant est chauffée peu de temps, tandis qu'elle est soumise à un écoulement, et la solution obtenue est refroidie, le tout étant exécuté de façon qu'au plus une faible coloration apparaisse.

293121 (P 50). Préparation d'un produit de condensation amine-aldéhyde, par condensation de mélamine avec de la triméthylol-acétaldéhyde.

Imperial Chemical Industries Limited, Londres (Grande-Bretagne):

292421 (P 49). Nouvelle polyamide linéaire apte à fournir des fibres. Par chauffage d'acide diphénoxybutane-4,4'-dicarboxylique avec de l'hexaméthylènediamine.

Union Chimique Belge, Société Anonyme, Bruxelles (Belgique):

292791 (P 50). Préparation d'une résine méthylphénylpolysiloxanique. Par condensation de composés bifonctionnels de formule $(CH_3)_2SiX'_2$ et $(C_6H_5)_2SiX_2''$ avec un composé de formule SiX_4, où X, X', X'' s'éliminent au cours de la condensation.

American Cyanamid Company, New York (USA):

292815 (P 46). Préparation d'un mélange de méthylol-mélamines solubles dans l'eau froide. On fait passer continuellement dans une zone chauffée à 60–130 °C, en maintenant le *p*H entre 6 et 9, une suspension de 1 mole de mélamine avec moins de 6 moles de formaldéhyde.

Institut International Financier, Eschen (Liechtenstein):

292816 (49). Préparation d'une résine de lignine fusible. Une matière ligninifère est mélangée avec une solution d'un hydroxyde alcalin, le tout séché à plus de 100 °C, dissous dans l'eau et les résines précipitées par acidification.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt am Main (Allemagne):

292817 (P 48). Polymérisation de composés vinyliques. On utilise un catalyseur comprenant une substance apte à former un aminoxyde labile et une substance contenant du soufre quadrivalent.

294343 (P 43). Préparation de matières plastiques par polymérisation de composés vinyliques en présence d'une amine tertiaire et d'un accélérateur, avec auto-durcissement; le durcissement s'effectue sous évacuation de chaleur.

Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf-Holthausen (Allemagne):

293122 (P 50). Mélange de matières thermodurcissables, stable à la température ordinaire; il contient un précondensat résineux durcissable et une cétone hydroaromatique polychlorée.

293442 (P 50). Transformation de méthylcellulose en une poudre coulante rapidement soluble dans l'eau froide. Une méthylcellulose soluble dans l'eau est empâtée avec de l'eau, la pâte transformée en corps friables et ceux-ci pulvérisés.

Henri Boinet et Ernest Boinet, Saint-Quentin (France):

293123 (P 51). Fabrication de tuyaux, courroies, etc. par association d'une masse caoutchouteuse à une armature fibreuse au moyen d'opérations de frictionnage-calandrage. Avant ces opérations, on fait subir à l'armature un prétraitement à l'aide d'une composition comprenant un haut polymère organique.

Dr. Paul Halbig, Fribourg (Suisse):

293440 (51). Solution de polyacrylonitrile, dont le solvant est un mélange d'hydrate de chloral et de nitrométhane.

295071 (51). Polymérisation de l'acrylonitrile en solution aqueuse. On porte la pression partielle de l'acrylonitrile dans l'espace gazeux du récipient à une valeur p inférieure à 500 mm Hg et on la maintient pendant la polymérisation, par addition de monomère, dans l'intervalle $p \pm 0{,}2\ p$.

295672 (51). Solution de polymère d'acrylonitrile contenant au moins 85 % d'acrylonitrile. Le solvant contient du nitrométhane et de la formamide.

Devoe & Raynolds Company, Inc., Louisville (USA):

293443 (P 45). Préparation d'un produit résineux époxyde transformable par chauffage en un produit à point de fusion plus élevé. On fait réagir un phénol polyvalent avec une halohydrine polyfonctionnelle en excès et on ajoute au produit résineux époxyde obtenu un phénol polyvalent.

Lonza Elektrizitätswerke und chemische Fabriken Aktiengesellschaft (Gampel), Bâle (Suisse):

294345 (50). Préparation de corps cellulaires à cellules fermées à partir de masses thermoplastiques. On règle au moins une des trois grandeurs: volume, pression et température, de façon que la masse chaude, sous pression, subisse une faible expansion avec formation de très fines cellules remplies de gaz.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Allemagne):

294346 (P 50). Fabrication d'articles en polyamides. De l'epsilon-caprolactame est prépolymérisée, la polyamide fondue est répartie entre plusieurs aggrégats de conformation et, immédiatement avant d'être chassée à travers une filière à la température de polymérisation, elle est placée sous un fort vide.

Lewis Berger & Sons Limited, Londres (Grande-Bretagne):

294347 (P 50, 51). Préparation de copolymères d'un composé aromatique vinylique avec un ester d'un alcool polyvalent. On chauffe les monomères en l'absence de solvant et en présence d'une terre de blanchiment activée.

Rolf Moroni und Peter Hoppe, Troisdorf (Allemagne):

294702 (P 49). Préparation de corps en matière-mousse pour nettoyer, racler, polir, etc. avec un poids spécifique de 0,05–0,2 g/cm³. On fait réagir un polyester et un toluylène-diisocyanate, en présence d'un accélérateur et d'eau, avec formation de polyuréthanes.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh. (Allemagne):

295064 (P 42). Préparation de dispersions polyvinyliques contenant un plastifiant. On incorpore le plastifiant à une dispersion des matières premières à température élevée, en présence d'un dispersant.

295067 (P 43). Préparation de chlorure polyvinylique à degré de polymérisation homogène, en émulsion aqueuse. On opère de façon continue avec brassage régulier du mélange, maintien d'une concentration constante en monomère et évacuation continue du polymère.

Petrocarbon Limited, Londres (Grande-Bretagne):

295075 (P 50). Polymérisation en perles de composés renfermant le groupe $CH_2{=}C{=}$. On effectue la polymérisation en milieu aqueux en présence d'un phosphate de calcium et on ajoute au produit de réaction un persulfate soluble.

Transparent AG., Zurich (Suisse):

295077 (52). Préparation de compositions pour l'obtention d'objets moulés et de revêtements. On fait un mélange à deux phases: l'une étant une solution d'une matière colloïdale et l'autre étant formée de grains d'une matière colloïdale lyophile par rapport au solvant de ladite solution.

Industrie du cuir

The Forestal Land, Timber and Railways Company Limited, Londres (Grande-Bretagne):

289693 (P 49). Fabrication de cuir. Les peaux sont imprégnées avec un produit de condensation non encore résineux aldéhyde-cétone, puis traitées avec une solution alcaline pour résinifier ledit produit.

George Hugo von Fuchs, Niagara Falls (USA):

290897 (P 49). Procédé d'imperméabilisation du cuir. On incorpore dans celui-ci des dérivés de l'acide succinique ayant une faible affinité pour l'eau.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Allemagne):

291819 (P 50). Fabrication de cuir velours. On traite la face à raser du cuir préalablement avec une dispersion aqueuse de corps engendrant des résines.

292814 (P 50). Préparation d'un produit de condensation soluble dans l'eau, à propriétés tannantes. Un mélange de phénols mono- et disulfoniques isomères est condensé sous pression réduite et le produit obtenu, après addition de phénol, est chauffé à 140–170 °C.

Friedrich Eisenegger, Ostermundigen (Suisse):

293120 (51). Procédé de tannage accéléré. Les peaux sont soumises, au sein d'une solution tannante en mouvement, à l'abri de l'air et de la lumière, à une action de massage par des brosses sur leur deux faces, et à celle d'ultrasons.

Röhm & Haas GmbH., Darmstadt (Allemagne):

293704 (P 43). Traitement de peaux à toison au moyen de solutions d'enzymes protéolytiques; on utilise des solutions acides.

Société Neotann S.à r.l., Casablanca (Maroc):

294342 (P 50). Traitement des peaux. On ouvre les cellules des peaux, on les vide des matières organiques, on les remplit d'un produit imputrescible et on tanne les peaux.

Böhme Fettchemie-Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Düsseldorf (Allemagne):

295062 (P 44). Tannage de peaux à toison. On effectue un prétannage avec de la formaldéhyde et on termine avec une solution de sels d'aluminium additionnée d'eaux résiduaires de la préparation des acides gras par oxydation de paraffines et de sulfonates d'alcools gras.

J.R.Geigy AG., Bâle (Suisse):

295063 (51). Préparation d'un produit de condensation soluble dans l'eau à propriétés tannantes. On fait agir de la formaldéhyde en milieu aqueux alcalin et à température élevée, sur un mélange d'un acide oxy-polyarylsulfone-sulfonique obtenu dans des conditions déterminées, et d'une oxy-polyarylsulfone obtenue à partir dudit acide.

Industrie des matières minérales

Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst (Allemagne):

291498 (P 50). Préparation de thiosulfate d'ammonium, par traitement de sulfite d'ammonium avec du soufre élémentaire. On opère de façon que le mélange réactionnel contienne toujours de l'ammoniaque libre, que le thiosulfate ne se sépare que partiellement de la solution et on recycle les eaux-mères.

Imperial Chemical Industries Limited, Londres (Grande-Bretagne):

291800 (P 49, 50). Purification de l'argon. On amène l'argon impur en contact avec du magnésium fondu.

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

292070 (P 50). Obtention de nitrilosulfonate d'ammonium comme sousproduit de la préparation du sulfonate d'hydroxylamine à partir de dioxyde de soufre, de nitrite d'ammonium et d'une combinaison d'ammonium donnant du bisulfite d'ammonium avec le dioxyde soufre. On sépare le nitrilosulfonate précipité du milieu réactionnel avant que le *p*H de ce milieu soit descendu au-dessous de 5.

295041 (P 50). Préparation de sulfonates d'hydroxylamine à partir de gaz sulfureux, de nitrite d'ammonium et d'une autre combinaison d'ammonium. Une solution des combinaisons d'ammonium est pulvérisée dans un courant du gaz sulfureux et le courant est conduit sur des surfaces refroidies.

Kennametal Inc., Latrobe (USA):

292788 (50). Fabrication de carbure de titane pur cristallisé. On chauffe du titane, du carbone et du fer au-dessus de la température de fusion du fer, on maintient la masse au moins une heure à 2800°C ou plus, on broie la masse refroidie, la traite avec un acide et la lave à l'eau.

Walter M. Weil, Shaker Heights (USA):

292789 (51). Préparation de bore par voie électrolytique. On électrolyse un bain fondu contenant du chlorure de potassium et du fluoborate de potassium KBF^4.

292790 (P 50). Préparation électrolytique du bore. On utilise un bain fondu contenant un halogénure de potassium, du fluoborate de potassium et de l'oxyde de bore.

Université Libre de Bruxelles, Bruxelles (Belgique):

292792 (P 50). Fabrication de tétrafluorure d'uranium. De l'oxyde d'uranium est traité par un fluorure d'ammonium pour former un fluorure double, lequel est décomposé par chauffage.

Kali-Chemie Aktiengesellschaft, Sehnde (Allemagne):

293101 (P 50). Préparation de pyrophosphate de sodium perhydraté. Du pyrophosphate de sodium neutre et anhydre est dissous dans une solution forte de peroxyde d'hydrogène, la solution est concentrée et le produit sirupeux obtenu est mélangé avec une nouvelle quantité de pyrophosphate neutre et anhydre.

293424 (P 50). Préparation de soufre non plastique, particulièrement pour l'industrie du caoutchouc. Du soufre est chauffé avec une faible quantité d'une combinaison aliphatique possédant une chaîne ouverte à au moins 16 atomes de carbone, au-dessus de 200°C et la masse fondue est rapidement refroidie.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh. (Allemagne):

294012 (P 49). Préparation de poudres métalliques par décomposition thermique de métal-carbonyles. A travers l'enceinte parcourue par le métal-carbonyle on conduit un courant d'un gaz et on recueille la poudre entraînée par ce gaz.

294682 (P 43). Préparation de mélange d'hydroxyde d'aluminium et d'hydroxyde zirconium. On fait agir un aluminate alcalin sur une solution aqueuse d'un sel de zirconium.

294683 (P 44). Préparation d'un catalyseur pour la synthèse d'alcools à partir de mélanges oxyde de carbone-hydrogène. Un mélange obtenu à sec d'oxyde de zinc et d'anhydride chromique est traité avec assez peu d'eau pour obtenir une poudre sèche.

Eugène-Albert Prudhomme, Roquebrune-Cap-Martin (France):

294684 (P 50). Préparation de magnésie à partir de sulfate de magnésie. On introduit de l'ammoniaque dans une solution de sulfate de magnésie préalablement alcalinisée avec une autre base.

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Allemagne):

294685 (P 50). Préparation de bioxyde de manganèse alpha. On traite du bioxyde de manganèse amorphe avec un acide minéral à au moins 40 %.

M. Marmier

Informations Informationen Notizie

Jubiläumsspende ETH 1955

Im Herbst 1955 wird die Eidgenössische Technische Hochschule ihr hundertjähriges Bestehen feiern. Das bevorstehende Zentenarium soll nicht nur zu einer Feier Anlaß bieten, sondern auch zu einer konkreten Würdigung und Anerkennung der Leistungen unserer Hochschule für die wirtschaftliche und kulturelle Entwicklung der Schweiz. In diesem Sinne haben Vertreter der schweizerischen Wirtschaft alle Kreise, die mit der ETH in Verbindung stehen, aus ihrer Lehr- und Forschungstätigkeit Nutzen ziehen oder an dieser sonst Interesse nehmen, zu einer Jubiläumssammlung aufgerufen.

Es soll der ETH eine Jubiläumsspende überreicht werden, die der Förderung der technisch-wissenschaftlichen Forschung und des Unterrichts sowie ihrer apparativen Ausrüstung und ihren sozialen Werken dienen soll. Die Gabe ist zur Verwirklichung dringlicher Aufgaben bestimmt, für welche die ordentlichen Mittel der ETH nicht ausreichen.

Ein gedruckter Aufruf, der an alle Freunde und Gönner der ETH gerichtet ist, gibt über die Zwecke der Jubiläumsspende ETH 1955 detaillierten Aufschluß.

Es besteht der berechtigte Wunsch, daß durch die Jubiläumssammlung die zusätzlichen Mittel beschafft werden können, welche die Hochschule zur Erfüllung der wichtigen Aufgaben benötigt, die ihr aus der neuesten Entwicklung der Technik, der Wirtschaft und des wissenschaftlichen Lebens erwachsen.

In Anerkennung der nationalen Bedeutung der ETH und der großen Ziele, welche die Initianten der Jubiläumssammlung anstreben, unterstützt auch der Schweizerische Chemiker-Verband diesen Aufruf und hofft, daß er in weitesten Kreisen der Schweiz eine günstige Aufnahme finde.

Zuwendungen auf *Konto Jubiläumsspende ETH 1955* werden entgegengenommen von: Schweizerische Bankgesellschaft, Zürich; Schweizerischer Bankverein, Basel; Schweizerische Kreditanstalt, Zürich.

Tagungen

Ein internationaler Chemiefaser-Kongreß tagt vom 31. Mai bis 3. Juni 1954 in Paris.

Der *XXVII. Internationale Kongreß für industrielle Chemie* findet vom 11. bis 19. September 1954 in Brüssel statt.

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

CHIMIA

Volumen 8 Fasc. 5 1954 Pag. 105–136

Die Beziehungen der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt zur chemischen Industrie

Von Prof. Dr. E. BRANDENBERGER

Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich

Im vergangenen Sommer erteilten die eidgenössischen Räte einer «Botschaft des Bundesrates über den Ankauf von Liegenschaften für die Neubauten der *Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe*» (EMPA) in Dübendorf bei Zürich ihre einmütige Zustimmung. Sie haben damit die erste Grundlage geschaffen für die baldige, durchgreifende *Reorganisation* unserer 1880 gegründeten, seit 1936 in ihrer heutigen Form bestehenden Materialprüfanstalt und so in die Wege geleitet, was bereits seit längerer Zeit dringendes Bedürfnis ist, soll sich die EMPA weiterhin den an sie gestellten, von Jahr zu Jahr zunehmenden Anforderungen gewachsen erweisen. Die im Zusammenhang mit den *Neubauten* erfolgende Umgestaltung der EMPA wird zwar an ihrer Gliederung in drei Hauptabteilungen A, B und C – die Hauptabteilungen A und B bei Zürich, die Hauptabteilung C in St. Gallen – nichts ändern, wie auch die heute zwischen ihnen bestehende, historisch gegebene Arbeitsteilung in der bisherigen Form beibehalten werden soll: so wird sich auch in Zukunft das St.-Galler Institut den Prüfungen auf dem Gebiete der Textil-, Leder-, Fett-, Seifen- sowie Papierindustrie und des graphischen Gewerbes widmen, während alle übrigen Aufgaben durch die Hauptabteilungen A und B betreut werden. Letzteres soll allerdings in noch intensiverer Verknüpfung der mechanisch-technologischen mit der chemischen und physikalisch-chemischen Richtung der Materialprüfung geschehen – ein Gebot, das sich ja für neuzeitliche materialtechnische Untersuchungen jeglicher Art immer entschiedener stellt, sich jedoch im Falle der EMPA *erst* in einem entsprechend angelegten *Neubau* vollkommen und zugleich rationell wird verwirklichen lassen (siehe Abb. 1). Unverändert bleibt für die Zürcher Hauptabteilungen sodann der enge Kontakt mit der *Eidgenössischen Technischen Hochschule* und damit die bewährte Lösung, dem Unterricht an der ETH unmittelbar zugänglich zu machen, was tägliche Erfahrung und Forschung auf dem Gebiete der Materialprüfung an wesentlichen Erkenntnissen vermittelt.

Eine derart aufs Grundsätzliche gerichtete Neugestaltung unserer Materialprüfungsanstalt wird sich als erstes auf die *Beziehungen* besinnen, welche sich im Laufe der Jahre zwischen der EMPA und den an ihrer Tätigkeit direkt oder doch mittelbar Interessierten entwickelt haben, und auf das, was die nähere Zukunft der EMPA darüber hinaus an weiteren Aufgaben stellt. Weil jedoch für jeden Zweig unserer Industrie wie für jeden Sektor unseres Bauwesens und Gewerbes diese Beziehungen zur EMPA wieder *andere* sind – im einen Fall regelmäßige, im andern eher mehr gelegentliche, dort relativ einheitliche, hier äußerst vielgestaltige – liegt es auf der Hand, diese Frage nicht gesamthaft, sondern für die verschiedenen Interessengebiete *individuell* aufzuwerfen. Für den Sonderfall der schweizerischen *chemischen Industrien* soll sie nachstehend näher betrachtet werden. Erneut auf die *vielfachen* Fragen hinzuweisen, zu deren Bearbeitung die EMPA unserer chemischen Industrie zur Verfügung steht, dürfte sich zugleich empfehlen, weil hierüber, wie die Erfahrung immer wieder bestätigt, noch keineswegs alle Interessenten hinreichend unterrichtet sind. Es soll deshalb der im folgenden gegebene Querschnitt durch die Tätigkeit der EMPA im Auftrag der chemischen Industrie ebenfalls hierin eine Lücke schließen und möchte damit zugleich anregen, da und dort die Dienste der EMPA zukünftig *noch vermehrt* in Anspruch zu nehmen. Wenn diese auch in keiner Weise das werkeigene Laboratorium ersetzen oder auch nur dessen durchaus berechtigte Existenz irgendwie schmälern will, so gibt es ohne Zweifel auch bei der chemischen Industrie immer wieder Untersuchungen, wo es sich – allein schon rein wirtschaftlich betrachtet – durchaus lohnt, damit die EMPA zu beauftragen, ganz abgesehen von deren Sonderstellung einer völlig unabhängigen Prüfinstanz und dem amtlichen Charakter ihrer Prüfbefunde.

Qualitätsprüfungen an Roh- und Betriebsstoffen der chemischen Industrie

Hieher gehören vorab alle Untersuchungen an festen und flüssigen *Brennstoffen* (also an Kohlen aller Art, an Koks, Heizölen, Schwelteeren und dergleichen), dann aber auch an *Treibstoffen* und *Schmiermitteln*, deren Übertragung an das Fachlaboratorium sich bereits für eine ganze Reihe großer, aber auch kleinerer Chemiebetriebe längst eingebürgert hat. Hierfür spricht ja etwa, daß allein schon die zuverlässige Aufbereitung vorab fester Brennstoffe zur Analysenprobe Einrichtungen voraussetzt, über welche nur das Speziallaboratorium verfügt, die auf der andern Seite aber für die einwandfreie Beurteilung fester Brennmaterialien unerläßlich sind. Auf

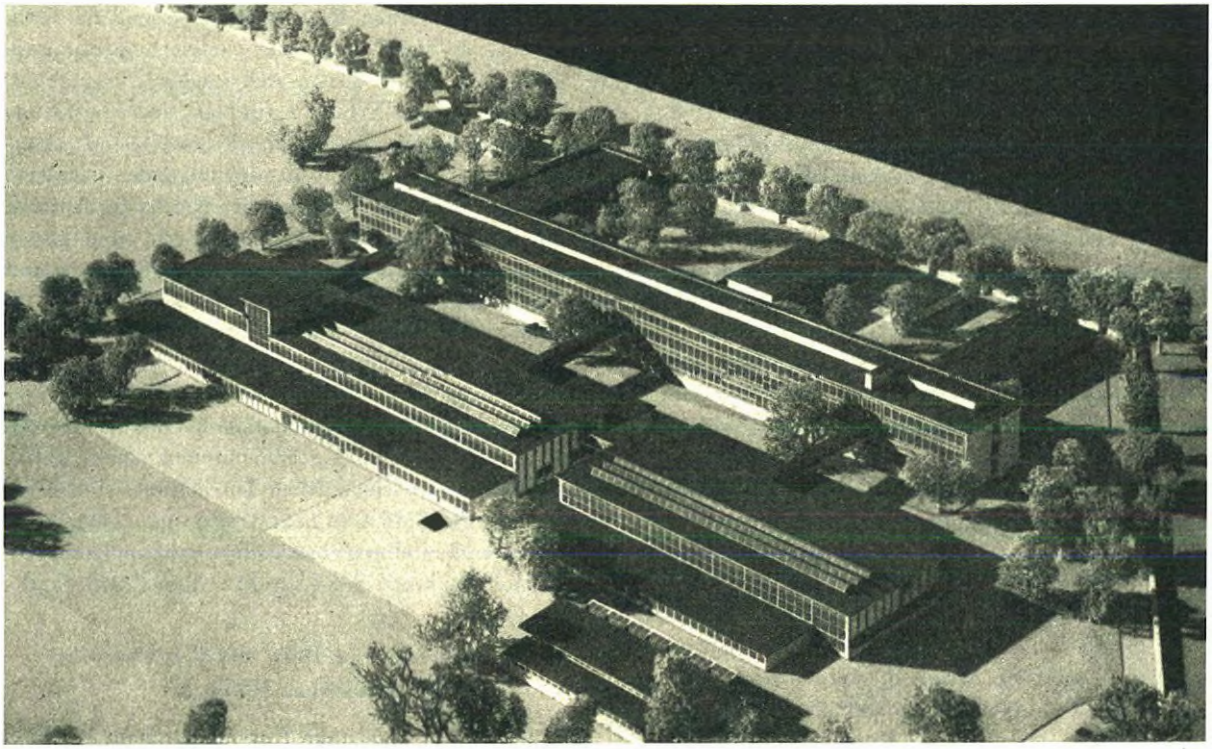
Jahrzehnte zurückgehende Erfahrungen und dazu hinreichende Kenntnis der in den verschiedenen Branchen allgemein herrschenden Verhältnisse und Tendenzen setzen die EMPA überdies in die Lage, bei der Beurteilung irgendwelcher Grenzfälle, bei der Behebung von Störungen, wie sie sich mit irgendwelchen Betriebsstoffen ergeben können, bei allen Fragen ihrer zweckmäßigen Lagerung und dergleichen erfolgreich mitzuwirken.

Dazu kommt die Kennzeichnung irgendwelcher *Rohstoffe*, allenfalls auch gewisser Nebenprodukte oder *Abfallmaterialien*, im Sinne von Qualitätskontrollen – diese oft vom Charakter von durch Lieferant und Verbraucher gemeinsam angeordneten Schiedsuntersuchungen. Aufgaben solcher Art wurden der EMPA in den letzten Jahren vor allem für Lieferungen von Pyrit, Bauxit, Schwefel, Manganerzen und Flußspat, von Rohteeren und verwandten Produkten, von Holz, Kork und anderen, vorab als Füllstoffe dienenden Materialien gestellt. Ganz entsprechend kann die EMPA jederzeit auch mit der Untersuchung irgendwelcher anderer Rohstoffe beauftragt werden (nötigenfalls an Hand von durch Organe der EMPA an Ort und Stelle selber erhobener Proben).

Mitwirkung bei Entwicklungsarbeiten

Trotzdem die EMPA – getreu ihrer Zielsetzung, aber ebensosehr dem Gebot der Konzentration ihrer Mittel für ihre eigentliche Aufgabe folgend – keinerlei Verfahrensentwicklung treibt, vermag sie dennoch an die Entwicklungsarbeiten der chemischen Industrie wesentliche Beiträge zu leisten. So werden der EMPA in solchem Zusammenhang etwa überbunden:

1. Die *vorläufige* Prüfung irgendwelcher, noch in Entwicklung begriffener Erzeugnisse, um deren zunächst erreichte *Qualität* festzustellen und diese allenfalls mit jener bereits im Handel befindlicher Produkte zu vergleichen, sei es, daß hierbei lediglich eine Untersuchung verschiedener Fabrikate als solcher gewünscht wird oder aber bereits bestimmte Anwendungsfälle materialtechnisch zu überprüfen sind.



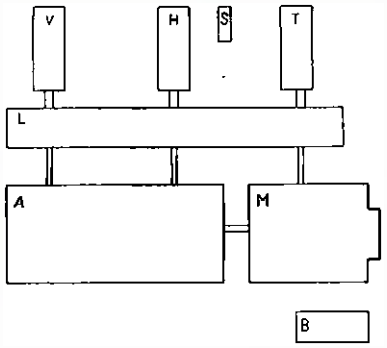


Abb. 1. Vorprojekt der EMPA-Neubauten in Dübendorf

V Verwaltung

H Holzprüfung

S Holzschuppen

T motorische Treibstoff- und Schmiermittelprüfung

L Laborgebäude

A Prüfhalle für anorganische, nichtmetallische Baustoffe

M Prüfhalle für metallische Bau- und Werkstoffe

B Prüfung der Behälter für den Transport von Gasen sowie brennbaren oder giftigen Stoffen

2. Untersuchungen mit irgenwelchen *Sonderverfahren*, deren Einführung für das chemisch orientierte Industrielaboratorium, da hier allzu selten benötigt, dazu aber einen unverhältnismäßig großen apparativen Aufwand und die Ausbildung von entsprechendem Fachpersonal erfordernd, nicht in Frage kommen kann. Dies gilt neben den spezifisch mechanisch-technologischen Prüfverfahren in vielen Fällen z. B. von der Anwendung spektroskopischer, röntgenographischer, elektronenmikroskopischer oder auf Elektronenbeugung beruhender Untersuchungen, von thermischen Analysen der verschiedensten Art (so neuerdings vor allem von der thermischen Differentialanalyse), dann aber auch – vorab bei Treib- und Schmierstoffen – für alle motorischen und andern, mit relativ komplizierten Prüfmaschinen auszuführenden Untersuchungen. Endlich gehören hierher auch mancherlei chemische und physikalisch-chemische Sonderbestimmungen, wie z. B. die Ermittlung des Gasgehaltes von Metallen, von Explosionsgrenzen, Zündtemperaturen, Dampfdruckkurven, Verbrennungs- bzw. Bildungswärmen usw., der Korngrößenverteilung komplex oder extrem disperser Systeme, der Gasdurchlässigkeit, des Adsorptions- und Absorptionsverhaltens und anderem mehr, sodann die Entwicklung neuer Analysen- und Prüfmethoden oder der kritische Vergleich bereits bestehender Untersuchungsverfahren.

3. Die neutrale Abklärung des *allgemeinen Qualitätsstandes* irgendeiner Produktengruppe und die Feststellung der damit in der Praxis bisher gemachten Erfahrung, um so die für Neuentwicklungen bestehenden Aussichten beurteilen zu lassen.

Kennzeichnung von Erzeugnissen der chemischen Industrie und Qualitätsüberwachung einzelner Produkte

Es gehört mit zu dem bei uns noch immer hochgehaltenen Qualitätsbegriff, daß sich, wer irgendein technisches Produkt herstellt, mit dessen Prüfung durch eine neutrale Prüfstelle rechtzeitig einen Ausweis über die einwandfreie Qualität seines Fabrikats und dessen Eignung für den vorgesehenen Verwendungszweck zu verschaffen wünscht. Auch unsere chemische Industrie folgt erfreulicherweise vielfach diesem bewährten Grundsatz, weshalb entsprechende Prüfaufträge an die EMPA über die verschiedenartigsten Erzeugnisse der Chemiebetriebe eine besondere Rolle spielen. In den einen Fällen werden die notwendigen Prüfversuche bei Aufnahme der eigentlichen Fabrikation angeordnet, dabei häufig nicht nur zur *Kennzeichnung* der einzelnen Produkte als solcher, sondern bereits auch, um deren Bewährung bei der *Applikation* abzuklären. Daneben haben einzelne Industriezweige gar ihre *laufende* Produktion einer Qualitätsüberwachung durch die EMPA unterstellt oder es lassen diese doch ihre Erzeugnisse periodisch überprüfen. Eine derartige *regelmäßige* EMPA-Kontrolle erfolgt derzeit etwa – und zwar seitens der maßgebenden Produzenten aus völlig freien Stücken – im Falle der Teerprodukte für den Straßenbau (hier organisiert in Gemeinschaft mit der Vereinigung schweizerischer Straßenfachmänner), für die Portlandzemente und hydraulischen Kalke, die Ersatztreibstoffe, die Stadtgasproduktion einer ganzen Reihe schweizerischer Gaswerke, manche Holzschutzmittel usw. Was alles dagegen der EMPA an chemischen Erzeugnissen zur *Einzeluntersuchung* vorgelegt wird, mag lediglich summarisch aufgezählt werden, um damit wenigstens anzudeuten, aus welchen Sektoren der chemischen Industrie, vom großen Chemiewerk nicht weniger als von den kleinen Betrieben, dies besonders geübt wird:

I. Chemikalien aller Art
II. Metallurgische Erzeugnisse, Hilfsstoffe und Erzeugnisse der Galvanotechnik
III. Anorganische Bindemittel, wie Zemente, hydraulische Kalke, gebrannte Gipse, Baukalke, außerdem alle Hilfsstoffe (Zusatzmittel) der Bindemittelverarbeitung, -nachbehandlung usw.
IV. Keramik aller Sorten, dazu Asbest und Asbestprodukte
V. Kunststoffe und Kautschuke aller Art sowie die dazugehörigen Füllstoffe, Farbstoffe, Weichmacher usw.
VI. Alle Produkte der Teer- und Bitumenindustrie (bituminöse Bindemittel, Lacke, Kitte und dergleichen; dazu Dachpappen, bituminös gebundene Platten und Rohre usw.)
VII. Kitte, Leime, Klebstoffe, Dichtungen und Dichtungsstoffe aller Art
VIII. Anstrichstoffe (Farben, Lacke, Beizen usw.) und die ihnen zugrunde liegenden Stoffe, dazu auch Farbstoffe für Textilien, Leder und Papier
IX. Hilfsstoffe, wie Netz- und Lösungsmittel, Seifen und Waschmittel, Entkalkungs-, Entrostungs-, Entfettungs- und weitere Reinigungsmittel, Poliermittel; Feuerlöschmittel; Textilhilfs- und Appreturmittel; Zusätze zu Heizölen, zu Treibstoffen, wie Klopfbremsen, Inhibitoren, Zündwilligkeitserhöher usw.; Schutzstoffe, wie alle Mittel des chemischen Bautenschutzes, Holzschutzmittel, Rostschutz- und Frostschutzmittel, Schutzmittel für tierische und pflanzliche Fasern usw.
X. Schmiermittel aller Art und die hier verwendeten Zusatzstoffe
XI. Sprengstoffe und pyrotechnische Erzeugnisse

Endlich ist es durchaus verständlich, daß die Auftraggeber der EMPA gerade in diesen Fällen der Qualitätsprüfung ihrer eigenen Produkte die entsprechenden Untersuchungsberichte häufig einem größern Kreis von Interessenten zugänglich zu machen und allenfalls gar für *Werbezwecke* zu verwenden wünschen. Diese Möglichkeit ist an sich durchaus gegeben, setzt allerdings die Zustimmung der maßgebenden Direktion der EMPA und die Absicht zu einer sachlich einwandfreien Werbung voraus. – Aber auch da, wo irgendwelche Produkte *versagen* oder doch nicht zum vollen Erfolg führen, besteht an der Mitarbeit der EMPA, jetzt vorab in ihrer Rolle der unabhängigen Prüfinstanz, ein besonderes Interesse, um so völlig unparteiisch entscheiden zu lassen, ob ein Schaden tatsächlich durch Mängel eines Erzeugnisses selber verursacht wurde oder aber auf dessen unzulänglicher Verarbeitung, eventuell gar unsachgemäßer Anwendung beruht.

Beratung der chemischen Industrie in Bau- und Betriebsfragen

Diese weitere Funktion der EMPA im Dienste der chemischen Industrie ergibt sich ebensosehr aus dem spezifischen Wesen des Chemiebetriebes als aus der ihm eigenen, innern Vielgestaltigkeit – so etwa allein schon aus der hier bestehenden, erhöhten Beanspruchung der Bau- und Werkstoffe und den gleichzeitig erforderlichen besondern Sicherheitsmaßnahmen. All dies gibt Anlaß zu einer nicht minder mannigfaltigen Zusammenarbeit mit der EMPA und betrifft in erster Linie Fragen wie die folgenden:

1. Untersuchungen an den verschiedenartigsten *Bau- und Werkstoffen* betreffend ihre Eignung für jene besondern Zwecke, welchen sie in der *chemischen Fabrik* genügen sollen; dabei solche Versuche, neben metallischen Werkstoffen aller Art, ebenso auch irgendwelche keramischen Erzeugnisse im weitesten Sinne, Holz und Holzprodukte, dazu aber auch mehr und mehr Kunststoffe der verschiedensten Gattungen betreffend – alle diese Versuche mit dem Ziel, vorausschauend neben den mechanischen Qualitäten eines Materials auch dessen chemische, oft auch thermische Beständigkeit abzuklären.

2. Entsprechende Untersuchungen über die Tauglichkeit der im Einzelfall denkbaren Maßnahmen eines hinreichenden *Korrosionsschutzes*, wie eine Prüfung aller hierzu verwendeten Hilfsstoffe, darin eingeschlossen die Kontrolle der schließlich ausgeführten Arbeiten selber; die Kontrolle ganzer *Apparaturen* und *Anlagen* oder ihrer wesentlichen Teile auf eine insbesondere in *festigkeitstechnischer* Hinsicht einwandfreie Ausführung, so etwa die Prüfung irgendwelcher Druckbehälter, Druckflaschen[1], Zisternen, Autoklaven, Reaktionsrohre – in geschweißter oder genieteter Bauart – und zwar oft nicht nur im Zeitpunkt ihrer Abnahme, sondern auch als periodische Nachkontrolle, ja als eigentliche Überwachung während des Betriebes, um Alterungs-, Ermüdungs- und Korrosionseffekte rechtzeitig zu erfassen.

3. Beratung in Fragen der eigentlichen *Betriebsführung*, so etwa die Prüfung und Beurteilung von *Betriebswasser* (Roh-, Kesselspeise-, Kesselwasser, Kühlwasser usw.) und von *Wasseraufbereitungsanlagen* (Enthärtung, Entsalzung, Entgasung)[2]; die Abklärung der *Explosionsgefährlichkeit* von Dämpfen und Messung der Konzentration von Lösungsmitteldämpfen, Kontrolle von Lacktrocknungsöfen auf ihre Explosionssicherheit; die *brandschutztechnische* Prüfung von Feuerungsaggregaten bezüglich ihrer Gesamtdisposition und konstruktiven Ausführung, Untersuchungen von Feuerungsanlagen und Wärmeaustauschern auf ihren *Wirkungsgrad*, die Durchführung von *Feuerungsversuchen* mit verschiedenen Brennstoffen, allenfalls chemischen Zusatzmitteln usw.

4. Endlich eine Beratung bei irgendwelchen *Schadenfällen* in chemischen Fabriken, zunächst der Abklärung ihrer Ursache dienend, dann aber vor allem, um jene Maßnahmen zu finden, welche solche Schäden, Störungen oder Gefährdungen zukünftig sicher verhüten lassen – dabei auch in solchem Zusammenhang wiederum die Begutachtung durch eine neutrale Instanz von amtlichem Charakter besonders erwünscht.

Wissenschaftliche Forschung und Gemeinschaftsarbeiten Mitwirkung bei der Aufstellung von Normen Chemieausbildung der Ingenieure

umschreiben kurz gefaßt, was unter dem, das die EMPA neben ihrer unmittelbaren Prüftätigkeit beschäftigt, auch das Interesse der chemischen Industrie beanspruchen darf. So betreffen in der Tat immer wieder einzelne der an der EMPA unternommenen *wissenschaftlichen* Studien – oft gleichzeitig Promotionsarbeiten an der ETH – auch chemisch orientierte Probleme: solches gilt etwa von den in der letzten Zeit durchgeführten Untersuchungen über die Anfälligkeit von 18/8-Stählen zu interkristalliner Korrosion, die Zementgehaltsbestimmung von Beton, das Kälteverhalten dunkler Heizöle und dessen prüftechnische Erfassung, das physikalisch-chemische und mechanische Verhalten von Polymethylmethacrylaten, weitere Beiträge zum Problem der Ersatztreibstoffe, die Infrarottrocknung von Lacken, die Eigenschaften gewisser Weißpigmente in ihrer Beziehung zum Abkreiden, über den photochemischen Abbau von Polyamidfasern, deren physikalisch-chemisches Verhalten sowie über den oxydativen Abbau von Alkali-Cellulose usw. Aber auch die Mitwirkung an irgendwelchen *Gemeinschaftsarbeiten* mit der chemischen Industrie hat die EMPA seit jeher als eine ihrer besonderen Aufgaben betrachtet, so beispielsweise neuerdings im Falle eines größeren Forschungsprogrammes über Zemente, das gegenwärtig mit der Unterstützung des Vereins Schweizerischer Cement-, Kalk- und Gips-Fabrikanten in Zusammenarbeit mit den Fachlaboratorien der Industrie und anderer Institute durch die EMPA bearbeitet wird, bei den zahlreichen Gemeinschaftsversuchen, wie sie seitens der Fachorganisationen der Lack- und Farbenindustrie laufend durchgeführt werden, bei den von der Schweizerischen Gesellschaft zum Studium der Motorbrennstoffe regelmäßig unternommenen Forschungsarbeiten usw. So wie die EMPA bei diesen Gemeinschaftsarbeiten oft mit deren Leitung beauftragt wird, erfüllt sie auch bei der Aufstellung irgendwelcher *Normvorschriften*, Gütenormen wie Normen über Prüfmetho-

[1] Für zahlreiche der hieher gehörenden Fragen bildet bekanntlich die «Verordnung über die Prüfung der Gefäße für die Beförderung von verdichteten, verflüssigten oder unter Druck gelösten Gasen und von brennbaren oder giftigen Stoffen» die maßgebende Grundlage.

[2] In den Arbeitsbereich der EMPA gehören sämtliche Wasseruntersuchungen, welche Fragen der Korrosion und Aggressivität von Wasser jeder Art (einschließlich technischer Lösungen und Abwässer) sowie den entsprechenden Korrosionsschutz betreffen, ferner alle Fragen einer Aufbereitung von Industriewässern im Sinne des oben Gesagten. Andersartige Wasseruntersuchungen beschäftigen die Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz an der ETH (EAWAG), wobei im übrigen sehr wohl die Möglichkeit besteht, Untersuchungen durch diese und die EMPA gemeinsam ausführen zu lassen.

den, häufig die Rolle der Mittlerin zwischen den Möglichkeiten des Produzenten und den Ansprüchen des Verbrauchers und darf denn auch mit Genugtuung feststellen, in letzter Zeit bei der Neufassung einer ganzen Reihe von Normen, so an den Qualitätsvorschriften über bituminöse Baustoffe, an der Norm über Mineralbrennöle (Dieseltreibstoffe, Heizöle) und an jener für flüssige Treibstoffe für Ottomotoren sowie an den Normen über die Bindemittel des Bauwesens und andern mehr maßgebend mitgewirkt und zugleich darüber gewacht zu haben, daß Normvorschriften nicht durch zu starre Formulierungen notwendig zu Stillstand und Stagnation führen müssen.

Schließlich ergibt sich für die EMPA darin, daß die *Chemieausbildung der angehenden Ingenieure* aller Richtungen an der ETH einem ihrer Direktoren übertragen ist, eine weitere Gelegenheit, mindestens mittelbar Interessen der chemischen Industrie zu fördern. Wenn dabei das Bemühen, die angehenden Ingenieure in geeigneter Weise für ihre Zusammenarbeit mit den Chemikern vorzubereiten, im Vordergrund steht, so geschieht dies aus der Erkenntnis, es habe für diese Gemeinschaft zwischen Ingenieuren und Chemikern, welche später für den Erfolg eines Chemiebetriebes von so entscheidender Bedeutung ist, bereits die Hochschule den Grund zu legen.

Stofftrennung in Präzisions-Destillationskolonnen

Von Prof. Dr. W. Kuhn, Dr. P. Baertschi und cand. chem. M. Thürkauf

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

I. Allgemeiner Teil

1. Voraussetzung für die Möglichkeit der Stofftrennung durch Destillation; Einzeleffekt und Definition des Trennparameters δ

Die Destillation ist bekanntlich bereits im Altertum angewendet worden. Sie gehört also zu den *ältesten* Verfahren, welche zur Trennung von Substanzen angewendet worden sind.

Die Möglichkeit einer solchen Trennung beruht, wie ebenfalls wohlbekannt ist, darauf, daß beispielsweise bei einem aus zwei Bestandteilen bestehenden Gemisch die relative molare Konzentration (der Molenbruch) γ_D etwa des ersten Bestandteils im Dampf vom Molenbruch γ_F desselben Bestandteils in der mit dem Dampf im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit *verschieden* ist.

Wenn also c_D bzw. c'_D die Konzentrationen des ersten bzw. zweiten Bestandteils in Mol pro cm³ *im Dampf* c_F und c'_F die Konzentrationen in Mol pro cm³ *in der Flüssigkeit* bedeuten, so ist eine teilweise oder vollständige Trennung der Komponenten durch Destillation *immer dann möglich, wenn*

$$\gamma_D = \gamma_1 = \frac{c_D}{c_D + c'_D} \tag{1}$$

verschieden ist von

$$\gamma_F = \gamma_2 = \frac{c_F}{c_F + c'_F} \tag{2}$$

Um eine *Maßzahl* für den *Trenneffekt* zu bekommen, welcher beim teilweisen Verdampfen eines vorgelegten flüssigen binären Gemisches eintritt, setzen wir

$$\frac{\gamma_D}{1-\gamma_D} = \frac{\gamma_F}{1-\gamma_F}\, e^{\delta} \tag{3}$$

Definition des Trennparameters δ

Die durch diese Gleichung definierte Maßzahl δ bezeichnen wir als *Trennparameter*, genauer als *Trennparameter* des Einzeleffekts, oder auch als *Trennfaktor*[1].

Nach dem Gesagten ist eine Trennung durch Destillation *unmöglich*, wenn $\gamma_D = \gamma_F$, bzw. wenn der Trennparameter $\delta = 0$ ist. Die Trennung gelingt nach Gleichung (3) um so leichter, je größer δ ist.

Im einfachsten Falle, genau gesagt dann, wenn die bei der Vermischung der flüssigen Komponenten auftretende Wärmetönung gleich Null ist (sogenanntes athermisches Gemisch), ist der durch Gleichung (3) definierte Trennparameter δ *eine bei gegebener Temperatur von der relativen Zusammensetzung des Gemisches*, d. h. von γ_D und γ_F *unabhängige Größe*. δ kann (in diesem einfachsten Falle) aus den Dampfdrucken bzw. den Siedetemperaturen der im Gemisch vorkommenden Komponenten bestimmt werden: Es gilt für ein athermisches Gemisch, wenn p_o und p'_o die der Versuchstemperatur entsprechenden Sättigungsdrucke der beiden Komponenten bedeuten:

$$\frac{p_o}{p'_o} = e^{\delta} \tag{4}$$

für athermisches Gemisch

oder, wenn die relative Differenz der Sättigungsdrucke klein ist:

$$\delta = \frac{p_o - p'_o}{p_o} \tag{5}$$

für athermisches Gemisch

Wenn T_s und T'_s die absoluten Siedetemperaturen der reinen Komponenten bei Atmosphärendruck sind, so gilt auch, unter Voraussetzung der Troutonschen Regel, je-

[1] In der Fachliteratur sind von verschiedenen Autoren *verschiedene* Definitionen für das, was man unter dem «Trennfaktor» verstehen soll, benützt worden. Um Verwechslungen zu vermeiden, soll daher die in Gleichung (3) definierte Größe δ, welche sich für die Analyse der Vorgänge in Fraktioniersäulen als zweckmäßig erweist, als «*Trennparameter*» bezeichnet werden.

doch unabhängig davon, ob $T_s' - T_s = \Delta T_s$ groß oder klein ist[2]:

$$\delta = 10{,}7 \frac{\Delta T_s}{T_s} \qquad (5\,a)$$

für athermische Gemische

Wenn T_p und T_p' die Siedepunkte der reinen Komponenten und ΔT_p deren Differenz *bei einem vom Atmosphärendrucke verschiedenen Drucke p* bedeuten, so gilt schließlich (anstelle von Gl. 5a), sofern für jede der beiden Komponenten die TROUTONsche Regel gilt und sofern die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme für beide Komponenten nahezu dieselbe ist:

$$\delta = 10{,}7 \frac{T_s}{T_p} \cdot \frac{\Delta T_p}{T_p} = 10{,}7 \frac{\Delta T_s}{T_p} \qquad (5\,b)$$

für athermische Gemische und bei Gültigkeit der TROUTONschen Regel

Wir bemerken, daß der Trennparameter nach Gleichung (5b) für ein vorgelegtes Gemisch im *allgemeinen* größer, also günstiger ist, wenn die Destillation bei *vermindertem Druck* und entsprechend *niedriger Temperatur* T_p durchgeführt wird.

Wir betonen nochmals, daß die Beziehungen (4) und (5) bis (5b) nur im Spezialfall von binären Gemischen, bei welchen die Mischungswärme Null ist (bei athermischen Gemischen), Gültigkeit haben. In fast allen praktisch auftretenden Fällen treten beim Vermischen reiner Substanzen Wärmeeffekte auf.

Es kann gezeigt werden, daß beim Vermischen unpolarer Flüssigkeiten stets eine *negative* Wärmetönung auftritt[3] und daß als Folge hiervon sogar *Azeotropismus* eintreten kann. Letzteres, d. h. das Auftreten von Azeotropismus, wird tatsächlich recht häufig beobachtet, so etwa beim System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff oder beim System Toluol-Methylcyclohexan. Azeotropismus tritt also auch in solchen Fällen auf, bei welchen keine starken oder spezifischen Wechselwirkungen zwischen den im Gemisch vorliegenden Molekülen wirksam sind*. Azeotropismus besteht bekanntlich darin, daß bei einer bestimmten Zusammensetzung die relative Konzentration von Dampf und Flüssigkeit übereinstimmt, *daß also der Trennparameter δ bei einem bestimmten Wert* $\gamma_D = \gamma_{az}$ *verschwindet.* Bei Vorliegen von Azeotropismus, aber auch dann, wenn der beim Vermischen der Komponenten auftretende Energiebedarf zwar zum Auftreten von Azeotropismus nicht ausreicht, von Null aber verschieden ist, ist der durch Gleichung (3) definierte Trennparameter δ von γ_D abhängig[4]. Im Falle von Azeotropismus ist δ, wie gesagt, für $\gamma_D = \gamma_{az}$ sogar gleich Null.

* Es tritt Azeotropismus benachbart siedender nichtpolarer Flüssigkeiten immer dann auf, wenn der Betrag der beim Vermischen eines halben Mols der ersten mit einem halben Mol der zweiten Komponente auftretenden (negativen) Wärmetönung, in cal gemessen, größer als $5{,}4\,\Delta T_s$ ist.

[2] Für in der Literatur mit etwas anderen Zahlenkoeffizienten vorgeschlagene ähnliche Beziehungen siehe z. B. A. ROSE, Ind. Eng. Chem. *33*, 596 (1945); R. EDGEWORTH-JOHNSTONE, J. Inst. Petroleum *25*, 558 (1939).

[3] W. KUHN und P. MASSINI, Helv. Chim. Acta *33*, 737 (1950).

[4] Für die Diskussion der in diesem Falle auftretenden meist komplizierten Abhängigkeit sei auf die Originalliteratur sowie auf Zusammenstellungen und Diskussionen in Büchern verwiesen; beispielsweise auf G. KORTÜM, und H. BUCHHOLZ-MEISENHEIMER, *Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten*, Springer-Verlag, Berlin 1952; siehe auch eine demnächst in Helv. Chim. Acta erscheinende Arbeit von W. KUHN.

Auch in diesem Falle, d. h. wenn Azeotropismus auftritt oder beinahe verwirklicht wird, kann man feststellen, daß die Beziehungen (5) bis (5b) für eine erste Orientierung insofern brauchbar bleiben, als der Trennparameter δ über beträchtliche Bereiche von γ_D, nämlich da, wo γ_D von γ_{az} wesentlich verschieden ist, *einigermaßen* durch die Beziehungen (5) bis (5b) wiedergegeben wird. Diese Beziehungen können daher auch dann, wenn δ von γ abhängt, für eine *Abschätzung* der Größe der im System überhaupt vorkommenden δ-Werte verwendet werden.

Wenn die absolute Siedetemperatur T_s der Komponenten bei Atmosphärendruck von 373 °K (von 100 °C) nicht allzuweit entfernt liegt (genauer, wenn T_s = 358 °abs entsprechend 85 °C ist), vereinfacht sich (5b) zu

$$\delta = 0{,}03\,\Delta T_s \qquad (5\,c)$$

rohe Näherung

Für einige Werte von Siedepunktdifferenzen ΔT_s sind die mit Hilfe der Näherung (5c) berechneten δ-Werte in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1. Trennparameter δ für Gemische, bei welchen die Siedepunkte der Komponenten bei Atmosphärendruck um ΔT_s Grad auseinanderliegen; entsprechend der rohen Näherung (5c)

Siedepunkt-differenz in °C	Trenn-parameter δ	Siedepunkt-differenz in °C	Trenn-parameter δ
0,01	0,0003	1	0,03
0,02	0,0006	2	0,06
0,05	0,0015	5	0,15
0,1	0,003	10	0,3
0,2	0,006	20	0,6
0,5	0,015	50	1,5

Einzeleffekt: Wenn wir eine relativ geringe Menge eines vorgegebenen dampfförmigen Gemisches, in welchem die leichter flüchtige Komponente in einer Konzentration $\gamma_1 = \gamma_D$ vorliegt, kondensieren, erhalten wir nach Gleichung (3) ein Kondensat, in welchem die leichtflüchtige Komponente in der (etwas kleineren) Konzentration $\gamma_2 = \gamma_F$ vorhanden ist und welches bei vollständiger Wiederverdampfung ein Dampfgemisch liefert, in welchem die relative Konzentration ebenfalls gleich γ_2 (anstatt gleich γ_1) ist. Wir bezeichnen die so erhaltene teilweise Trennung (Übergang von γ_D auf γ_F) als *Einzeleffekt.*

Einen Einzeleffekt von gleichem Betrage, aber umgekehrtem Vorzeichen (Übergang von γ_F zu γ_D) erhalten wir, wenn wir eine relativ geringe Menge eines vorgegebenen flüssigen Gemisches verdampfen und den erhaltenen Dampf anderswo vollständig kondensieren.

2. *Vervielfachung des Einzeleffekts Definition der effektiven Trennstufenzahl* n_{eff}

Der in der einen oder andern Richtung erzielte Einzeleffekt ist nach Gleichung (3), wenn der Trennparameter δ klein ist, *gering.* Eine bessere effektive Trennung können wir dadurch erhalten, daß wir den eben beschriebenen Versuch (Kondensation einer relativ geringen Dampf-

menge aus dem Gemisch und vollständige Wiederverdampfung des so erhaltenen Kondensates, oder umgekehrt: Verdampfung einer kleinen Menge eines vorgegebenen Gemisches und vollständige Kondensation des hierbei erhaltenen Dampfes) *mehrmals*, etwa n_{eff}-mal *wiederholen*.

Wenn wir die am Anfang des Gesamtversuches vorhandene relative Konzentration der leichter flüchtigen Komponente mit γ_o, die nach Durchführung von n_{eff} Einzeleffekten vorhandene Konzentration mit γ_e bezeichnen, so gilt, falls δ im Bereich $\gamma_o < \gamma < \gamma_e$ von γ praktisch genommen nicht abhängt:

$$\frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} = \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o} e^{n_{eff}\cdot\delta} \qquad (6)$$

Die Auflösung dieser Beziehung nach n_{eff}, also die Beziehung

$$n_{eff} = \frac{1}{\delta}\left(\ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o}\right) \qquad (6a)$$

kann, insofern δ von γ nicht (oder genügend wenig) abhängt, dazu benützt werden, um die etwa mit einer Destillationskolonne unter bestimmten Betriebsbedingungen *effektiv erhaltene Trennstufenzahl*, die mit n_{eff} bezeichnet werden soll, festzuhalten.

Falls δ im Bereich $\gamma_o < \gamma < \gamma_e$ *von* γ *abhängt*, ist anstelle von Gleichung (6a) ein graphisches Verfahren, welches in einem zweiten, speziellen Teil anhand von Abb. 16 beschrieben wird, oder eine rechnerische Bestimmung durch die ebenfalls in Teil II als Gleichung (6b) angegebene Beziehung möglich.

Die Beziehung (6) wird in der Literatur meist als FENSKE-*Gleichung* bezeichnet[6]. Da der Trennparameter δ auch bei nicht athermischen Gemischen in erheblichen Bereichen von γ in allerdings roher Näherung durch die einfachen Beziehungen (5) bis (5d) gegeben ist, gilt ähnliches auch für die effektive Trennstufenzahl oder Bödenzahl n_{eff}, welche benötigt wird, um von einer gegebenen Ausgangskonzentration γ_o zu einer gewünschten Endkonzentration γ_e zu gelangen.

Eine, wie wir betonen, rohe, in vielen Fällen aber genügende Bestimmung der in konkretem Falle benötigten Trennstufenzahl n_{eff} kann in besonders einfacher Weise mit Hilfe von Abb. 1 und 17 (letztere in Teil II) durchgeführt werden.

In Abb. 1 ist die Größe $\ln \frac{\gamma}{1-\gamma}$ als Ordinate in Abhängigkeit von γ als Abszisse aufgetragen.

Der dem Übergang von γ_o auf γ_e entsprechende Wert von $n_{eff} \cdot \delta$, nämlich

$$n_{eff}\cdot\delta = \ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o} \qquad (6c)$$

ist gleich dem Unterschiede der Ordinatenwerte, welche den Werten γ_e einerseits, γ_o anderseits entsprechen.

Ein *Nomogramm*, bei welchem der dem Übergang von γ_o zu γ_e entsprechende Wert von $n_{eff} \cdot \delta$ unmittelbar durch Ablesen mit dem Zentimetermaß an einer geradlinigen Skala festgestellt werden kann, ist als Abb. 17 in Teil II (im Maßstab 1 : 2) wiedergegeben.

[6] Nach M. R. FENSKE, Ind. Eng. Chem. *24*, 482 (1932). Siehe auch W. KUHN, Helv. Chim. Acta *25*, 252 (1942); W. KUHN und K. RYFFEL, Helv. Chim. Acta *26*, 1693 (1943).

Aus Abb. 1 (oder aus Abb. 17 im Teil II) entnimmt man beispielsweise, daß $\ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o}$, wenn $\gamma_o = 0{,}10$ (gleich 10 Mol-Prozent) gesetzt wird, gleich $-2{,}20$ ist, während $\ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o}$, wenn $\gamma_o = 0{,}99$ (99 Mol-Prozent) gesetzt wird, gleich $+\ 4{,}60$ ist.

Im vorliegenden Beispiel wird also (wie den Abb. 1 oder 17 zu entnehmen ist)

$$n_{eff}\cdot\delta = 4{,}60 - (-2{,}20) = 8{,}80 \qquad (6d)$$

für Übergang von $\gamma_o = 0{,}1$ auf $\gamma_e = 0{,}99$

sein.

Wenn rechnerisch auf Grund von Gleichung (6c) oder graphisch aus Abb. 1 oder 17 für ein vorgelegtes Stofftrennungsproblem $n_{eff} \cdot \delta$ bestimmt ist, erhalten wir die benötigte *Trennstufenzahl* n_{eff}, indem wir die für $n_{eff} \cdot \delta$ erhaltene Zahl durch den aus Gleichung (5a, b oder c) oder der Tab. 1 zu entnehmenden δ-Wert teilen. Da z.B. bei einer Siedepunktdifferenz der Komponente von 1 °C der Trennparameter ungefähr gleich 0,03 ist (Tab. 1), so würden für den Übergang von $\gamma_o = 0{,}1$ auf $\gamma_e = 0{,}99$ insgesamt

$$n_{eff} = \frac{8{,}80}{0{,}03} = 290 \qquad (6e)$$

für Übergang von $\gamma_o = 0{,}1$ auf $\gamma_e = 0{,}99$
und $\delta = 0{,}03$ entsprechend $\Delta T_s = 1$ °C

Trennstufen benötigt. In entsprechender Weise wäre

$$n_{eff} = 145 \qquad (6f)$$

für Übergang von $\gamma_o = 0{,}1$ auf $\gamma_e = 0{,}90$
und $\delta = 0{,}03$ entsprechend $\Delta T_s = 1$ °C

und

$$n_{eff} = 27 \qquad (6g)$$

für Übergang von $\gamma_o = 0{,}4$ auf $\gamma_e = 0{,}6$
und $\delta = 0{,}03$ entsprechend $\Delta T_s = 1$ °C

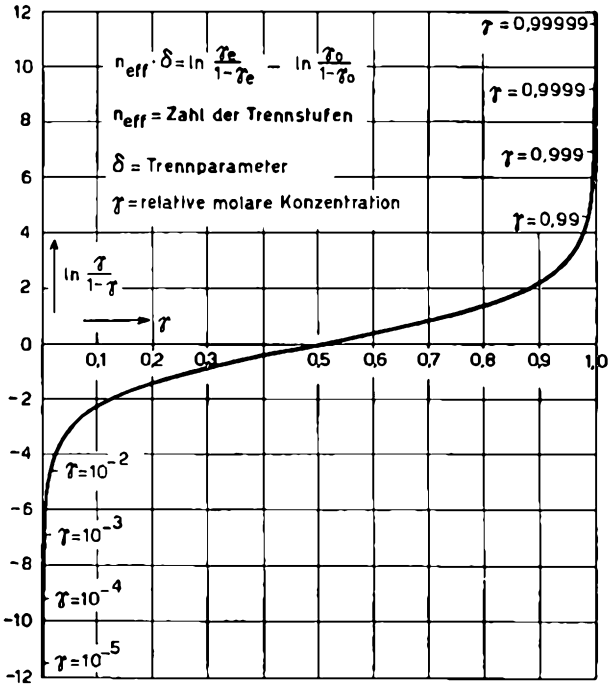


Abb. 1. $\ln \frac{\gamma}{1-\gamma}$ als Ordinate gegen die relative molare Konzentration γ als Abszisse. Der dem Übergang von γ_o auf γ_e entsprechende Wert $n_{eff} \cdot \delta = \ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o}$ ist gleich dem Unterschiede der Ordinatenwerte, welche dem Werte γ_e einerseits, dem Werte γ_o anderseits entsprechen.

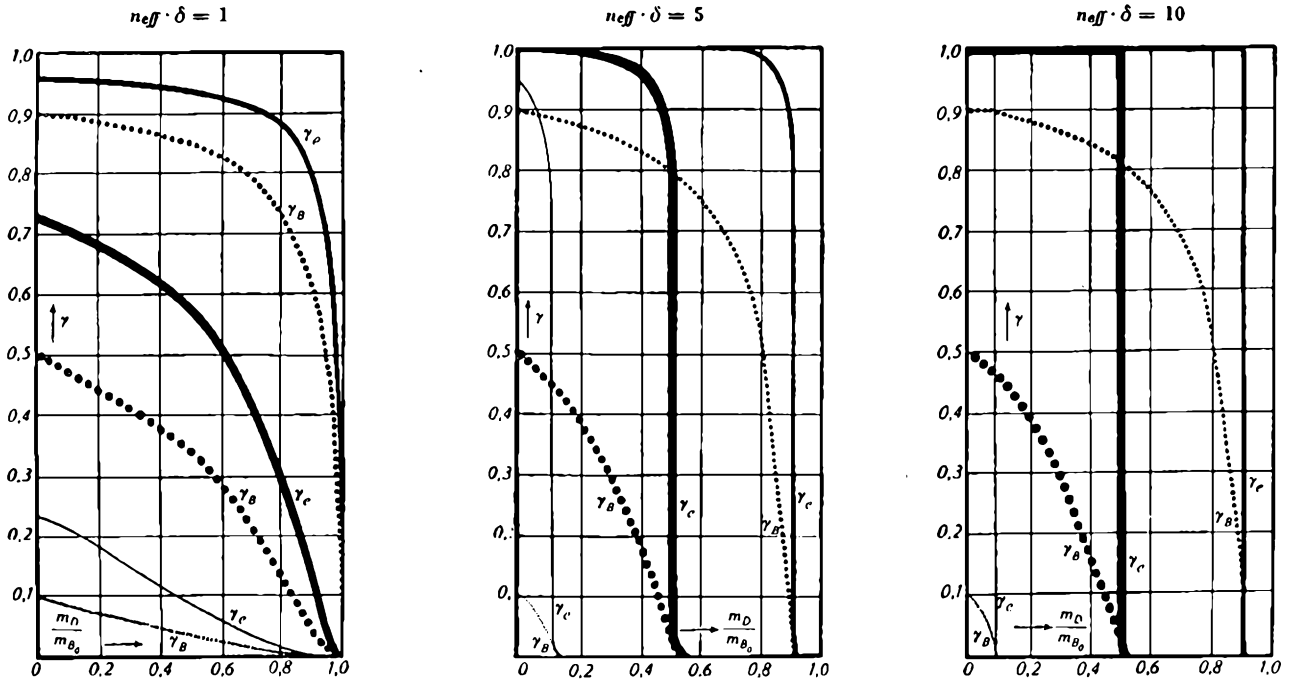


Abb. 2a *Abb. 2b* *Abb. 2c*

Abb. 2a, b, c. Zeitliche Folge der Zusammensetzung von Destillat und Rückstand bei Destillationen, falls n_{eff} während des ganzen Prozesses konstant bleibt. Den Abb. 2a, b, c sind der Reihe nach die Werte $n_{eff} \cdot \delta = 1$, 5 und 10 zugrunde gelegt. Als Abszisse ist $\frac{m_D}{m_{D_0}}$ aufgetragen (die Menge der bis zu dem betreffenden Zeitpunkt als Destillat entnommenen Substanz, geteilt durch die Menge der ursprünglich in der Blase befindlichen Substanz). Als Ordinate ist die relative Konzentration des leichtflüchtigen Bestandteils im übergehenden Destillat (γ_D, ausgezogene Kurven) sowie in der Blase (γ_B, punktierte Kurven) aufgetragen. In jeder Figur sind die Kurven für drei verschiedene Ausgangs-Blasenkonzentrationen γ_{B_0}, nämlich für $\gamma_{B_0} = 0{,}1$ (schwache Kurven), 0,5 (starke Kurven) und 0,9 (mittelstarke Kurven) eingetragen.

Die Zahlen zeigen, wie die Abb. 1 und 17 zur Bestimmung von n_{eff}-Werten benützt werden können, und sie zeigen auch, wie sehr die bei gegebenem δ *benötigte Trennstufenzahl n_{eff} von den an die Prozentzahlen im Ausgangs- und Endprodukt gestellten Ansprüchen abhängt.* Sie zeigen, daß für eine *gute* Trennung von Substanzen, deren Siedepunkte benachbart liegen, viele Trennstufen notwendig sind.

3. *Frage nach der für eine praktische Destillation benötigten Größe von $n_{eff} \cdot \delta$*

Mit Hilfe der Beziehungen (6) haben wir den Wert von $n_{eff} \cdot \delta$ gefunden, welcher benötigt wird, wenn wir von einer *bestimmten* Ausgangskonzentration γ_0 zu einer *bestimmten* Endkonzentration γ_e gelangen wollen. Von den nach Gleichung (6) maßgebenden Größen bleibt auf alle Fälle γ_0 im Verlaufe einer praktischen Destillation nicht konstant. Wenn nämlich nach Füllung der Blase *fortlaufend* Destillat, in welchem die leichtflüchtige Komponente angereichert ist, entnommen wird, ändert sich durch passive Anreicherung der schwerer flüchtigen Komponente die Zusammensetzung des in der Blase verbleibenden Rückstandes.

Es ist daher von Interesse, die *zeitliche Folge der Zusammensetzung von Destillat und Rückstand* festzustellen, wenn im Verlaufe einer Destillation $n_{eff} \cdot \delta$ konstant gehalten wird. Es ist mit andern Worten von Interesse zu wissen, wie gut die *durchschnittliche* Trennung in einem solchen Falle vom verfügbaren $n_{eff} \cdot \delta$ abhängt. Die gestellte Frage wird für den Fall $n_{eff} \cdot \delta = 1$, 5 und 10 durch Abb. 2 beantwortet. Für die Formeln kann auf Originalarbeiten[6] verwiesen werden; ebenso für Formeln und Kurven, welche in dem Falle gelten, daß im Ausgangsgemisch nicht nur zwei, sondern beliebig viele Komponenten vorhanden sind[7].

Den Kurven der Abb. 2 entnimmt man, daß die beiden Komponenten im Falle $n_{eff} \cdot \delta = 10$ in praktisch 100prozentiger Ausbeute völlig voneinander getrennt werden können, daß aber schon $n_{eff} \cdot \delta = 5$ eine in den meisten Fällen ausreichende Trennung erlaubt.

4. *Praktische Vervielfachung des Einzeleffekts mit Hilfe von Fraktionieraufsätzen*

Fraktionieraufsätze sind Vorrichtungen, welche es ermöglichen, in *einem* Arbeitsgange Konzentrationsverschiebungen, welche einer *großen Zahl* n_{eff} von Trennstufen entsprechen, herbeizuführen. Eine Analyse der Vorgänge, welche sich in einem aus zylindrischen Roh-

[6] W. Kuhn, Helv. Chim. Acta *29*, 26 (1946).
[7] W. Kuhn, Helv. Chim. Acta *29*, 329 (1946).

ren oder aus planparallelen Platten bestehenden Fraktionieraufsatz abspielen, falls die Entnahme gleich Null oder sehr klein gemacht wird, ist vor einiger Zeit gleichzeitig von W. KUHN[8] und von J. W. WESTHAVER[9] durchgeführt worden. Auch die Ausdehnung auf den Fall beliebiger Entnahmen (beliebiges Rücklaufverhältnis) ist seither beschrieben worden[10, 11].

a) Wirkung des Haarnadelgegenstromprinzips im Falle der Destillation

Bei der in einer Fraktionierkolonne erfolgenden *Vervielfachung* des Einzeleffekts handelt es sich um einen Spezialfall eines allgemeinen Verfahrens, welches nach dem Prinzip des *Haarnadelgegenstroms*[12] arbeitet. Die Wirkung soll im Falle der Destillation anhand der Abb. 3 und 4 kurz erläutert werden.

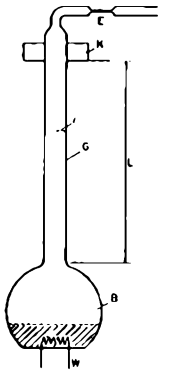


Abb. 3. Destilliervorrichtung (schematisch), Blase *B* mit Heizvorrichtung *W*; der Fraktioniersatz besteht aus einem senkrecht gestellten Rohr *G* mit innerem Radius *r*. *K* ist eine Kühlstelle. Eine eventuelle Entnahme findet bei *E* statt.

Die in Abb. 3 gezeigte Vorrichtung besteht aus einer Blase *B* und einem senkrecht stehenden kreiszylindrischen Rohr *G*, welches eine Länge *L* und einen Radius *r* besitzt. *K* bezeichnet

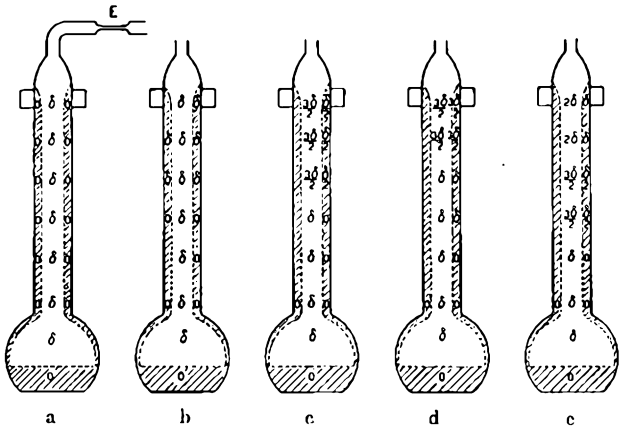


Abb. 4a–e. Aufeinanderfolgende Stadien beim Zustandekommen der Vervielfachung des Einzeleffekts der in Abb. 3 gezeigten Vorrichtung.

eine Kühlstelle, deren Temperatur in geeigneter Weise konstant gehalten wird.

In einem ersten Stadium des zu beschreibenden Trennvorganges sei die Wand des Rohres *G* mit einer dünnen Flüssigkeitshaut der Dicke a_2 benetzt (Abb. 4a), so daß sich zwischen dieser Flüssigkeit und dem an sie angrenzenden Dampf ein der Temperatur und der Zusammensetzung der Flüssigkeit entsprechendes Gleichgewicht gemäß Gleichung (3) einstellt. Es wird also, wenn der Trennparameter *positiv* ist, die Konzentration der leicht flüchtigen Komponente im Dampf etwas *größer* als in der Flüssigkeit sein. Wenn δ und γ_1 klein sind, was wir für diese qualitative Überlegung voraussetzen wollen, wird zunächst überall

$$\gamma_{Dampf} = \gamma_{fl}(1 + \delta) \qquad (7)$$

sein[13]. In den Abb. 4a–e verdeutlichen wir die an verschiedenen Stellen der Apparatur vorhandene relative Konzentration der leichtflüchtigen Komponente durch Eintragung des jeweils vorhandenen, der Gleichung (6) entsprechenden $n_{eff} \cdot \delta$-Wertes; im eben beschriebenen Ausgangszustande (Abb. 4a) haben wir hiernach dem Blaseninhalt und dem an der Wand befindlichen Flüssigkeitsfilm überall den Index 0, dem Dampf überall den Index δ zu erteilen.

Wenn die Temperatur der Kühlstelle *K* etwas unterhalb der Sättigungstemperatur des Dampfgemisches gehalten wird, so wird sich der Zustand des Systems vom Ausgangszustande (Abb. 4a) ausgehend dadurch ändern, daß sich der im obern Teil der Vorrichtung enthaltene Dampf, so wie er ist, also mit der Konzentrationsbezeichnung $+\ \delta$ kondensiert (mit der Konzentration $\gamma_0\ [1 + \delta]$ an leichtflüchtiger Komponente). Das Kondensat wird der Wand entlang nach unten abströmen, während neuer Dampf, welcher die Konzentrationsbezeichnung δ trägt, von unten nachströmt. Die Konzentrationsverteilung, welche in dieser Weise entsteht, ist durch Abb. 4b angedeutet. Wir sehen, daß sich in diesem Zwischenzustande im obern Teil der Apparatur ein Flüssigkeitsfilm und ein Dampf *von gleicher Zusammensetzung* gegenüberstehen. Sie tragen beide die Konzentrationsbezeichnung $+\ \delta$, und sie sind daher gemäß Gleichung (7) *nicht mehr* miteinander im Gleichgewicht. Nach Gleichung (7) soll ja die Konzentration des Dampfes *höher* als die in der Flüssigkeit sein. Es wird also in der obern Hälfte der Anordnung (4b) ein Stoffaustausch zwischen Flüssigkeitsfilm und Dampf einsetzen, bei welchem ein Teil der leichtflüchtigen Komponente aus der Flüssigkeit in den Dampf übertritt. Es wird in dieser Weise die in Abb. 4c angedeutete Konzentrationsverteilung entstehen. Wenn wir damit fortfahren, den am obern Ende der Vorrichtung befindlichen Dampf bei *K* zu kondensieren und an der Wand hinunterströmen zu lassen, so erkennen wir, daß jetzt eine Flüssigkeit, welche die Konzentrationsbezeichnung $3\delta/2$ trägt, an die Wand gelangt und einem Dampfe, welcher die gleiche Konzentrationsbezeichnung hat, gegenübersteht (Abb. 4d). Es werden hierauf im obern Teil der Vorrichtung *wiederum* Anteile der leichtflüchtigen Komponente aus der Flüssigkeit in den Dampf übertreten, so daß die Konzentration der leichtflüchtigen Komponente im dort befindlichen Dampfe von neuem vergrößert wird (Abb. 4e).

Wenn die Überführung des Dampfes in die Flüssigkeit, das Abfließen der Flüssigkeit von oben nach unten und das Nachströmen des Dampfes von unten nach oben fortgesetzt wird, so ist leicht zu erkennen, daß die Konzentration der leichtflüchtigen Komponente im obern Teil der Vorrichtung *immer weiter*, also von $2\,\delta$ auf $3\,\delta$ usw. *zunehmen* wird. Allmählich wird diese Anreicherung der leichtflüchtigen Komponente, weil das an dieser Komponente angereicherte Kondensat der Wand

[8] W. KUHN, Helv. Chim. Acta *25*, 252 (1942), im folgenden als *l.c. I* bezeichnet.

[9] J. W. WESTHAVER, Ind. Eng. Chem. *34*, 126 (1942).

[10] W. KUHN und K. RYFFEL, Helv. Chim. Acta *26*, 1693 (1943), im folgenden als *l.c. II* bezeichnet.

[11] W. KUHN, Helv. Chim. Acta *35*, 1684 (1952), im folgenden als *l.c. III* bezeichnet.

[12] W. Kuhn und H. Martin, Deutsche Patentanmeldung Nr. K. 151226 IVb/12e vom 11. Juli 1938; Z. physik. Chem. (A) *189*, 317 (1941); siehe auch *l.c. III*, sowie W. KUHN, Dechema-Monographien *21*, 238 (1952); Chem.-Ing.-Techn. *1953*, 12, sowie B. HARGITAY und W. KUHN, Z. Elektrochem. *55*, 539 (1951).

[13] Falls γ_1 (in Gleichung (7) als γ_{Dampf} bezeichnet) *nicht* klein gegenüber 1 ist, gilt anstelle von Gleichung (7) die im speziellen (II.) Teil dieser Arbeit angegebene Beziehung (22g), und wenn weder δ noch γ klein sind, die Beziehung (22s).

entlang nach unten fließt, auch auf die tiefer liegenden Teile der Vorrichtung übergreifen. Diesem Vorgange wird im Falle der Destillation dadurch eine Grenze gesetzt, daß von unten immer Dampf, welcher die Konzentrationsbezeichnung δ trägt, nachströmt, bzw. dadurch, daß das an der Wand abfließende Kondensat am untern Ende der Vorrichtung ohne Änderung seiner Zusammensetzung wieder verdampft wird. Bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit des im Rohr G aufsteigenden Dampfes kommt außerdem eine Begrenzung dadurch zustande, daß ein *Konzentrationsausgleich durch Diffusion* in der Längsrichtung der Apparatur stattfindet (sogenannte Rückdiffusion).

Nach Erreichung eines stationären Zustandes erhalten wir, wie diese Überlegung zeigt, im obern Teil der Vorrichtung eine Substanz, welche die Konzentrationsbezeichnung $n_{eff} \cdot \delta$ trägt, wobei n_{eff} *eine recht große Zahl sein kann*, während der am untern Ende der Vorrichtung (in der Blase) vorhandenen Substanz die Konzentrationsbezeichnung 0 (die Konzentration γ_o, Gl. 6) zukommt. Es wird also in *einer* Apparatur in *einem* Arbeitsgange *eine Trennung, welche n_{eff} Einzeleffekten entspricht*, erzielt.

Um diese Verbesserung der Trennung herbeizuführen, sind, wie die durchgeführte Überlegung zeigt, drei Bedingungen zu erfüllen: 1. Es muß ein Einzeleffekt, wie er durch Gleichung (3) zum Ausdruck gebracht wurde, vorliegen. 2. Es hat an den Enden der Vorrichtung eine Überführung des Trenngutes aus dem Dampf in die Flüssigkeit zu erfolgen, so daß sich das Trenngut im Gegenstrom zu sich selbst bewegt *(Haarnadelgegenstrom)*. Es ist 3. notwendig, daß in dem aus dem Dampf und der Flüssigkeit bestehenden Gegenstromsystem ein *beständiger Austausch* zwischen Dampf und Flüssigkeit quer zur Translationsrichtung (quer zur Längsrichtung L der Apparatur) stattfindet.

Es ist einzusehen, daß alle diese drei Bedingungen erfüllt sein *müssen*, wenn die erläuterte Vervielfältigung des Einzeleffekts verwirklicht werden soll. Für Verallgemeinerungen und die Formulierung eines für ähnliche Trennverfahren gültigen Prinzips siehe *l.c. III*.

b) Optimumsbedingung für die Vervielfachung des Einzeleffekts

Der soeben unter Bedingung (3) geforderte Austausch zwischen aufsteigendem Dampf und herunterfließender Flüssigkeit wird *begünstigt*, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes, welche wir mit u_1 bezeichnen wollen (und damit auch die Strömungsgeschwindigkeit der herabfließenden Flüssigkeit, welche wir mit u_2 bezeichnen werden), *klein* gewählt wird. Wenn u_1 (und u_2) sehr groß gemacht werden, findet der für die Vervielfachung des Trenneffekts erforderliche Austausch zwischen aufsteigendem Dampf und abfließender Flüssigkeit ungenügend statt.

Wenn anderseits u_1 sehr klein, in der Grenze gleich 0, gemacht wird, findet neben dem Austausch zwischen Flüssigkeit und Dampf der bereits erwähnte Konzentrationsausgleich durch Diffusion in der Längsrichtung der Apparatur (Rückdiffusion) statt. In diesem Falle, in der Grenze $u_1 = u_2 = 0$, kehren wir zur Verteilung Abb. 4a, in welcher *keine* Vervielfachung vorlag, zurück. Es existiert offenbar, da die Vervielfachung in *der Grenze großer und kleiner Werte von u_1 ausbleibt*, für die Vervielfachung des Trenneffekts eine *optimale Translationsgeschwindigkeit* $u_1 = u_{10}$ des Dampfes (und eine entsprechende optimale Translationsgeschwindigkeit $u_2 = u_{20}$ der Flüssigkeit).

Wenn der Fraktionieraufsatz aus einem kreiszylindrischen Rohr, dessen innerer Radius gleich r_1 ist, besteht, ist in erster Näherung

$$u_{10} = 2\,\frac{D_1}{r_1} \tag{8}$$

optimale Destillationsgeschwindigkeit, fehlende Entnahme

wobei D_1 die Diffusionskonstante im Dampf bedeutet. Bei Anwendung dieser optimalen Destillationsgeschwindigkeit und bei Anwendung eines unendlich großen Rücklaufverhältnisses R (bei fehlender Entnahme) ist die Zahl n_o der mit einem Fraktionieraufsatz der Länge L erzielten Trennstufen (n_{eff} gemäß Gl. 6) gleich

$$n_o = \frac{L}{r_1} \tag{9}$$

optimale Destillationsgeschwindigkeit, fehlende Entnahme

und die Strecke λ_o, auf die wir in der Längsrichtung der Säule vorwärts gehen müssen, um die einem Einzeleffekt entsprechende Änderung der Zusammensetzung des Kolonneninhaltes vorzufinden (in der angelsächsischen Literatur als H.E.T.P. = Height Equivalent to the Theoretical Plate bezeichnet)

$$\lambda_o = \frac{L}{n_o} = r_1$$

für optimale Destillationsgeschwindigkeit bei fehlender Entnahme

Die in Gleichung (8) vorkommende Diffusionskonstante D_1 im Dampf hängt bei einem binären Gemisch von den *Molgewichten* und von den *Molekülradien beider* Substanzen sowie vom Druck und von der Temperatur ab. Es gilt, wenn p den Druck in Atmosphären, T die absolute Temperatur und D_o die Diffusionskonstante bei 0 °C (273 ° abs) und Atmosphärendruck bedeutet,

$$D_1 = \frac{D_o}{p}\left(\frac{T}{273}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{10}$$

Es ist also die Diffusionskonstante umgekehrt proportional dem Druck und proportional $T^{\frac{3}{2}}$. Die auf Grund von Literaturangaben ermittelten Werte von D_o sind in Abb. 5 für verschiedene Werte des Molekulargewichtes M_1 der ersten und M_2 der zweiten Gemischkomponente zusammengestellt. Als Ordinate ist D_o, als Abszisse das Molgewicht M_2 der zweiten Gemischkomponente eingetragen, während die verschiedenen Kurven sich auf das Molekulargewicht M_1 der als erste Gemischkomponente gewählten Verbindung beziehen. Es zeigt sich (halb-empirisch), daß die in Abb. 5 wiedergegebenen D_o-Werte im ganzen von dieser Figur umfaßten Bereich gut durch die Beziehung

$$D_o = \frac{34{,}5}{\sqrt{(M_1 + M_2)\,M_1 M_2}} \tag{10a}$$

wiedergegeben werden. Gleichung (10a) kann also anstelle von Abb. 5 für ungefähre Bestimmung von D_o- und damit von D_1-Werten benützt werden.

Die Kurven sowie auch die der Beziehung (10a) zu entnehmenden Zahlen sind als *Mittelwerte* zu betrachten. Die Genauigkeit beträgt ungefähr 10%. Die Abweichungen liegen in dem Sinne, daß die Diffusionskonstante für Gemische, deren Komponenten aus vorwiegend *leichten Atomsorten* bestehen, z. B. für Gemische aus Paraffinkohlenwasserstoffen, um etwa 10% *kleiner* ausfallen, für Gemische, deren Komponenten aus vorwiegend *schweren Atomsorten* bestehen, (z. B. für CS_2, CCl_4, $CHCl_3$ usw.) um etwa 10% *größer* ausfallen, als es den Angaben der Abb. 5 entspricht.

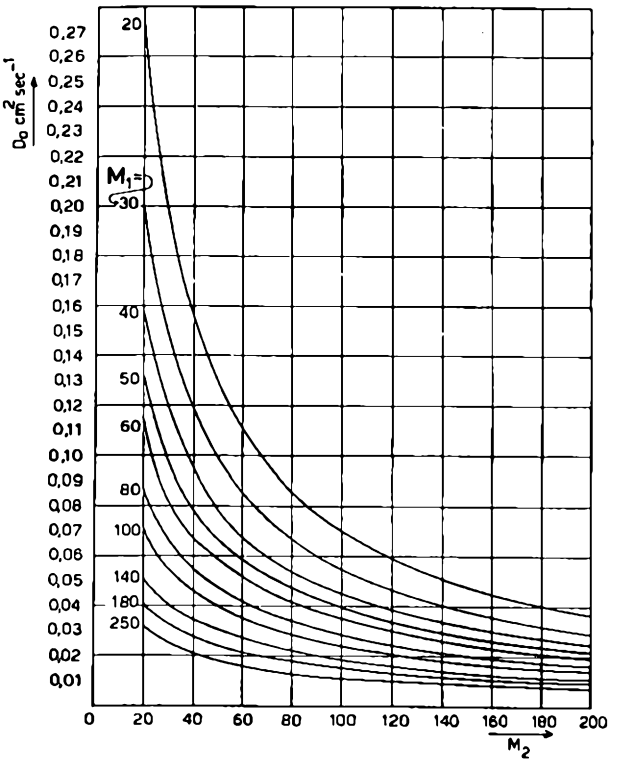


Abb. 5. D_o-Werte (Diffusionskonstanten, umgerechnet auf 0°C und Atmosphärendruck) für Gasgemische in Abhängigkeit vom Molgewicht der im (binären) Gemisch vorhandenen Gase. Als Ordinate ist D_o, als Abszisse das Molgewicht M_2 der zweiten Gemischkomponente aufgetragen, während sich die einzelnen Kurven auf das Molgewicht $M_1 = 20, \ldots$ bis 250 der ersten Gemischkomponente beziehen.

Bemerkung: Die Optimumsbeziehung (8) gilt, wie eine genauere Analyse zeigt, unter den beiden Bedingungen, daß a) die Zeit τ_{quer}, in der sich im ruhend gedachten System der Einzeleffekt gemäß Gleichung (3) einstellt, praktisch genommen gleich der Zeit ist, welche ein im Dampfraum nahe der Rohrachse gelegenes Molekül benötigt, um durch Diffusion die Grenzfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit zu erreichen, und b), daß der Weg $u_{10} \cdot \tau_{quer}$, den das Molekül in der Zeit τ_{quer} infolge der Strömungsgeschwindigkeit u_1 des Dampfes in Richtung der Rohrachse zurücklegt, etwa gleich groß ist wie der Weg

$$\sqrt{2 D_1 \tau_{quer}} \qquad (11)$$

den es, ebenfalls in der Zeit τ_{quer} durch *Diffusion* in der Richtung der Rohrachse zurücklegt. Dieses bedeutet, daß sich die Rückdiffusion ernsthaft, aber nicht *zu* überwiegend, bemerkbar macht.

Die eben unter b) besprochene Bedingung ergibt wie gesagt die Optimumsbedingung (8), wenn τ_{quer} (gemäß der Bedingung a) gleich der Diffusionszeit des Moleküls von der Rohrachse nach der Wand gesetzt wird, wenn also der Übergangswiderstand des Moleküls für den Übertritt aus dem Dampf in die Flüssigkeit und der Diffusionswiderstand der Flüssigkeit für die Einstelldauer τ_{quer} des Einzeleffekts vernachlässigbar sind. Die letztere Bedingung ist bei der Destillation meistens, in gewissen Fällen aber, namentlich bei der Destillation in Füllkörperkolonnen, wo die Dicke der Flüssigkeitsschicht und damit der Diffusionswiderstand der Flüssigkeit erheblich werden kann, nicht vollständig erfüllt.

Es ist durchaus *möglich*, den Übergangswiderstand zwischen Dampf und Flüssigkeit sowie den Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit für die Bestimmung der optimalen Geschwindigkeit u_{10} mitzuberücksichtigen, doch sei für die Zusammenstellung der hierbei resultierenden, etwas umständlicheren Formeln auf Teil II dieser Arbeit verwiesen.

Wenn die zusätzlichen Widerstände berücksichtigt werden sollen, ist Gleichung (8) durch die in Teil II angegebene Beziehung (11c) zu ersetzen.

c) *Zahl der Trennstufen bei nicht optimaler Destilliergeschwindigkeit*

u_{10} und damit auch die bei Verwirklichung von u_{10} erzielte Mengenleistung der Vorrichtung ist im allgemeinen recht klein (siehe die quantitativen Angaben unten im Abschnitt «Mengenleistung»). Man wird daher im allgemeinen an Stelle der Destillationsgeschwindigkeit u_{10} eine *größere* Destillationsgeschwindigkeit, etwa die (mittlere) Dampfgeschwindigkeit

$$u_1 = q\, u_{10} \qquad (12)$$

wählen. Die Anzahl der Trennstufen, die man mit einem Rohr vom Radius r und der Länge L als Fraktionieraufsatz in diesem Falle (und bei fehlender Entnahme) erzielt, wird allgemein

$$n_\omega = n_o \frac{2q}{1+q^2} \qquad (13)$$

allgemein

und für den meist verwirklichten Fall, daß $q \gg 1$, also die Destillationsgeschwindigkeit *viel* größer als u_{10} gemacht wird:

$$n_\omega = \frac{2 n_o}{q} \qquad (13a)$$

für $q \gg 1$

Dementsprechend wird die Strecke λ, auf welcher in der Längsrichtung der Fraktioniersäule je die einem Einzeleffekt entsprechende Konzentrationsverschiebung erzielt wird, gleich

$$\lambda = r_1 \frac{1+q^2}{2q} \qquad (13b)$$

allgemein

$$\lambda = \frac{q\, r_1}{2} \qquad (13c)$$

für $q \gg 1$

Praktisch genommen gelten Gleichungen (13a) und (13c) etwa für $q \geqslant 2$ oder 3. Die Verwirklichung dieses Falles ($q \geqslant 2$ oder 3) bedeutet, *daß die Rückdiffusion vernachlässigt werden kann.* Da dieser Fall bei praktisch durchzuführenden Destillationen *sozusagen immer* vorliegt, werden wir im nachfolgenden den Fall fehlender Rückdiffusion voraussetzen, von dessen Vorliegen man sich mit Hilfe der Gleichung (12) unter Beiziehung von (11c) und (11a) (siehe Teil II) oder einfacher mit Hilfe der Gleichungen (12) und (8) vergewissern kann.

Wir wollen außerdem die Anzahl von Trennstufen, die wir bei fehlender Entnahme, also bei unendlichem Rücklaufverhältnis, bei Anwendung einer Destillationsgeschwindigkeit u_1 erhalten, *als die Betriebszahl n_ω bezeichnen.* Die bei Betätigung einer endlichen Entnahme effektiv erzielte Trennstufenzahl, d. h. die aus den Konzentrationen γ_o und γ_e (Blase und Destillat) mit Hilfe von Gleichung (6) sich ergebende Zahl n_{eff} ist *im allgemeinen kleiner als* n_ω und nur bei unendlich großem Rücklaufverhältnis *gleich* n_ω.

Wenn $q > 3$ ist und für den Fall, daß die Geschwindigkeit des Stoffaustausches zwischen aufsteigendem Dampf und absteigender Flüssigkeit im wesentlichen durch den Diffusionswiderstand in der Dampfphase gegeben ist, d. h. wenn Gleichungen (13a) und (8) gelten, erhalten wir auf Grund dieser Beziehungen:

$$n_\omega = \frac{4\,L\,D_1}{r_1^2\,u_1} \qquad (14)$$

für $q \geqslant 3$; Diffusionswiderstand der Flüssigkeit vernachlässigbar

Es läßt sich also die bei fehlender Entnahme erzielbare Trennstufenzahl n_ω in *eindeutiger* Weise aus den Abmessungen des Fraktionieraufsatzes (L und r_1) sowie der Diffusionskonstante D_1 und der Dampfgeschwindigkeit u_1 berechnen.

Die Berechnung von n_ω läßt sich nicht nur für den der Gleichung (14) zugrunde liegenden Fall durchführen, daß die Geschwindigkeit des Stoffaustausches zwischen Dampf und Flüssigkeit durch den Diffusionswiderstand in der Dampfphase praktisch allein bestimmt ist. Sie ist auch dann durchführbar, wenn wir den Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit sowie einen Übergangswiderstand vom Dampf nach der Flüssigkeit und Verzögerungseffekte im Dampf oder in der Flüssigkeit, wie sie namentlich bei chemischen Austauschverfahren in Frage kommen, mitberücksichtigen. Die entsprechenden Formeln sind als Formeln (14c, d und e) in Teil II angegeben.

5. *Verwirklichung bestimmter Werte der Betriebszahl n_ω*

Wenn die Länge L und der Radius r_1 des Fraktionieraufsatzes gewählt sowie D_1 festgelegt ist, so läuft die Verwirklichung eines bestimmten Wertes von n_ω gemäß Gleichung (14) auf die Erzeugung einer geforderten Strömungsgeschwindigkeit u_1 des Dampfes hinaus. Die einfachste Möglichkeit, um n_ω zu regulieren, besteht daher in Festlegung der der Blase B in Abb. 3 pro Zeiteinheit zuzuführenden Wärmemenge Q'. Ist Λ_1 die molekulare Verdampfungswärme bei der (absoluten) Versuchstemperatur T_1 und ist p_1 der der Temperatur T_1 entsprechende Dampfdruck des Gemisches, so kann das bei einer Heizleistung Q' in der Blase entwickelte Dampfvolumen V_1' leicht angegeben werden. Wenn der Fraktionieraufsatz aus Z parallel zueinander wirkenden Rohren vom Radius r_1 besteht (siehe unten Abb. 10), so ist durch V_1' auch u_1 und damit (wegen Gl. [8] und [12]) q und (gemäß [14]) die Betriebszahl n_ω festgelegt.

Die Heizleistung Q', welche erforderlich ist, um in einer aus Z Rohren vom Radius r_1 bestehenden Fraktioniersäule eine Dampfgeschwindigkeit $u_1 = q\,u_{10}$ zu erzeugen, ergibt sich in dieser Weise in einer Näherung, die in Teil II, in Gleichungen (15a) bis (15c) genauer erläutert wird, zu

$$Q' = 1{,}85\; Z\,r_1\,q\,D_o \left(\frac{T_s}{273}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ cal/sec}$$

$$= 7{,}7\; Z\,r_1\,q\,D_o \left(\frac{T_s}{273}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ Watt} \qquad (15)$$

Heizleistung, welche in einer aus Z Rohren von Radius r_1 em bestehenden Fraktionssäule eine Dampfgeschwindigkeit $u_1 = q\,u_{10}$ erzeugt

oder wenn wir in diesem Ausdruck den Rohrradius r_1 und den Faktor q (Gleichung [12]) mit Hilfe der Gleichungen (9) und (13a) durch L und n_ω ersetzen:

$$Q' = 3{,}7\; \frac{Z\,L}{n_\omega}\, D_o \left(\frac{T_s}{273}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ cal/sec}$$

$$= 15{,}4\; \frac{Z\,L}{n_\omega}\, D_o \left(\frac{T_s}{273}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ Watt} \qquad (16)$$

Heizleistung, welche in einer aus Z Rohren der Länge L bestehenden Fraktioniersäule die Betriebszahl n_ω hervorbringt

D_o ist hierbei die der Gleichung (10a) bzw. der Abb. 5 zu entnehmende, auf 0 °C und Atmosphärendruck reduzierte Diffusionskonstante im Dampf, T_s die absolute Siedetemperatur des Gemisches.

Die Beziehungen (15) und (16) gelten nicht nur, wenn die Destillation unter Atmosphärendruck, sondern auch dann, wenn sie unter einem vom Atmosphärendruck ganz verschiedenen Druck und damit bei einer von T_s verschiedenen Temperatur vorgenommen wird. Die zur Erzielung eines vorgegebenen q oder eines vorgegebenen n_ω notwendige Heizleistung Q' ist somit (nach den Gl. [15] und [16]) *vom Druck bzw. von der Temperatur, unter denen die Destillation vorgenommen wird, unabhängig.* Für eine nähere Begründung und Diskussion dieser Feststellung kann auf Teil II verwiesen werden.

Wenn wir Gleichung (16) nach n_ω auflösen, so sehen wir, daß die bei fehlender Entnahme erreichbare Trennstufenzahl n_ω *umgekehrt proportional* Q' ist. Die Abnahme von n_ω mit steigendem Q' wird tatsächlich beobachtet (siehe hiezu Abb. 13). Doch erfolgt der Abfall nur solange, als die Gasströmung *laminar* bleibt.

6. *Grenze für Turbulenz und für Pfropfenbildung*

Bei einer bestimmten Heizleistung Q', nämlich sobald q größer als 550 wird, tritt *Turbulenz* ein. Damit wird der Zusammenhang zwischen Q' und n_ω geändert, und zwar in dem Sinne, daß n_ω *größer* wird, als der Auflösung von Gleichung (16) nach n_ω entsprechen würde. Bei der Destillation einer Substanz vom Molgewicht 100

und bei Benützung einer aus 100 Rohren vom Radius 0,2 cm bestehenden Kolonne beträgt die für das Eintreten der Turbulenz kritische Heizleistung ungefähr

$$Q_{turb} = 750 \text{ cal/sec} = 3200 \text{ Watt} \qquad (17)$$

für $Z = 100$; $r_i = 0{,}2$ cm; $M = 100$;
$T_s \simeq 350\,°$ abs, entsprechend 85 °C

Für genauere Angaben verweisen wir auf Teil II.

Bei weiterer Steigerung der Heizleistung kommt es infolge Zunahme der Dampfgeschwindigkeit und der Menge der zurückströmenden Flüssigkeit zur Bildung von *Flüssigkeitspfropfen*, welche als Ganzes durch den Dampfstrom nach oben befördert werden. Das ist ein Vorgang, durch den die Trennwirkung der Kolonne selbstverständlich zerstört wird. Auch über die Heizleistung, bei welcher die Pfropfenbildung eintritt, lassen sich Angaben, für die auf Teil II verwiesen sei, machen.

Bei Atmosphärendruck und bei Benützung eines Rohrradius $r_i = 0{,}2$ cm liegt die Turbulenzgrenze nur wenig höher als die Grenze für Pfropfenbildung. Bei *größerem* Rohrradius besteht dagegen eine größeres Gebiet von Turbulenz *ohne* Pfropfenbildung, ein Gebiet, welches für die Erzielung großer Mengenleistungen von Interesse ist.

7. *Einfluß der Entnahme auf die Trenngüte*

Die in den vorstehenden Abschnitten gemachten Angaben über die bei verschiedenen Betriebsbedingungen und Abmessungen einer Kolonne erzielbare Trennstufenzahl n_ω bezogen sich ausdrücklich auf den Fall *fehlender Entnahme*, mit andern Worten auf den Fall, daß das Rücklaufverhältnis R unendlich groß gemacht wird. Als Rücklaufverhältnis R bezeichnen wir allgemein das Verhältnis

$$R = \frac{\text{pro Zeiteinheit an der Stelle } K \text{ der Abb. 3 zum Rücklauf gebrachte Substanzmenge}}{\text{pro Zeiteinheit an der Stelle } E \text{ der Abb. 3 entnommene Substanzmenge}}$$

Bei *fehlender* Entnahme ist also $R = \infty$, bei *voller* Entnahme dagegen $R = 0$. Sobald eine Entnahme getätigt wird, sobald also R *endlich* ist, kann und *muß* die aus der Konzentration γ_o des Ausgangs-, und γ_e des Endpunkts berechnete effektive Trennstufenzahl n_{eff} mehr oder weniger *unter den idealen Wert* n_ω *absinken*. Um dies einzusehen, braucht man nur den Fall totaler Entnahme, also den Fall $R = 0$, ins Auge zu fassen: wenn am obern Ende der Fraktionierkolonne *sämtlicher* dort ankommender Dampf (an der Stelle E in Abb. 4a) weggenommen und anderswo kondensiert wird, so *fehlt* die an der Wand nach unten strömende Flüssigkeit. Die anhand von Abb. 4a–e beschriebene Vervielfachung des Einzeleffekts fällt weg, so daß n_{eff} auf *Null* absinkt (wenn der bei der Verdampfung in der Blase selbst eintretende Einzeleffekt in Abzug gebracht und nur die in der Kolonne selbst erzielte Trennung in Anschlag gebracht wird). n_{eff} wird also, wenn wir das Rücklaufverhältnis R von ∞ auf Null absinken lassen, vom Werte n_ω auf Null abfallen. Der Verlauf dieses Abfalls läßt sich, wenn der für den Austausch zwischen Flüssigkeit und Dampf maßgebende Widerstand praktisch genommen im Dampf lokalisiert ist, was für die meisten Destillationen zutrifft, (Gültigkeit von Gl. [8] bzw. Gl. [14]) im *gesamten* Gebiet zwischen $R = \infty$ und $R = 0$ angeben nebst den Folgerungen, die sich daraus für den Betrieb von Fraktionierkolonnen ergeben *(l.c. III)*. Wir diskutieren zunächst den Fall, in welchem n_ω durch Gleichung (14) (oder auch durch [14f], siehe Teil II) gegeben ist. Auf den komplizierteren Fall, daß n_ω auch noch von a_2 und u_2 abhängt, werden wir später kurz zurückkommen.

Es zeigt sich, daß n_ω auch bei *beliebigem* Rücklaufverhältnis R ein für die Destillation bestimmender Parameter ist. Wir haben ihn deswegen als *Betriebszahl* bezeichnet. Wie sich zeigen läßt, wird die Betriebszahl gleich einer angebbaren Funktion von γ_o, γ_e, R und δ, einer Funktion, welche wir hier einfach als

$$n_\omega = f(\gamma_o, \gamma_e, R, \delta) \qquad (18)$$

bezeichnen wollen. Die genaue Form der Funktion (18), welche für $R = \infty$, $\delta \ll 1$ und *nur in diesem Falle* mit der rechten Seite von Gleichung (6a) identisch wird, ist in Teil II als Gleichung (18a) angegeben. Alle Aussagen über den Einfluß des Rücklaufverhältnisses auf die Trenngüte, u. a. auch die Existenz und Größe des minimalen Rücklaufverhältnisses, lassen sich aus jener Gleichung entnehmen.

Anstelle einer algebraischen Diskussion der Gleichung (18) diskutieren wir kurz den Zusammenhang zwischen Entnahme und Trenngüte anhand der unter Benützung jener Gleichung gewonnenen Abb. 6, 7 und 8. Für Formeln und für die Hervorhebung spezieller Eigentümlichkeiten bei der Diskussion der Kurven sei auch hier auf Teil II verwiesen.

In dem in Abb. 6[11] veranschaulichten Beispiel ist n_ω als Ordinate in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis R wiedergegeben; allen Kurven dieser Abbildung ist eine Ausgangskonzentration $\gamma_o = 10^{-3}$ und ein Trennparameter $\delta = 10^{-2}$, welcher einer Siedepunktdifferenz ΔT_s von ungefähr 0,3 °C entspricht, zugrunde gelegt.

Die vier in der Abbildung eingetragenen Kurven beziehen sich auf den Fall, daß die gewünschte Endkonzentration γ_e gleich $\gamma_e = 0{,}01$, 0,1, 0,5 und 0,9 gesetzt wird. Es fällt auf, daß der Verlauf dieser Kurven analog ist. Im Falle $R = \infty$, also im Grenzfalle fehlender Entnahme, ist die Betriebszahl n_ω, welche erforderlich ist, um (bei gegebenem γ_o und gegebenem δ) ein bestimmtes γ_o zu erreichen, gleich einem Grenzwert, welcher auf der rechten Seite der Abb. 6 zahlenmäßig angegeben ist. Dieser Grenzwert ist gleich dem der rechten Seite von Gleichung (6a) entsprechenden Zahlenwert, indem ja n_ω für $R = \infty$ gleich n_{eff} wird.

Wenn das Rücklaufverhältnis R, von $R = \infty$ ausgehend, erniedrigt wird, so bleibt, wie den Kurven von Abb. 6 zu entnehmen ist, n_ω zunächst konstant, auch wenn R um viele Zehnerpotenzen herabgesetzt wird. Dann aber steigt n_ω innerhalb ungefähr einer Zehnerpotenz von R stark an, um sehr rasch unendlich zu werden. In Abb. 6 findet der unendlich steile Anstieg der Größe n_ω im Falle $\gamma_e = 0{,}1$ bei $R = 10^4$ statt. Dieser Anstieg bedeutet, daß n_ω und damit nach Gleichung (14) die Höhe L der Fraktioniersäule unendlich groß gemacht werden muß, um von γ_o auf diesen γ_e-Wert zu kommen, und daß es, wenn $R < 10^4$ gemacht wird, überhaupt, auch bei unendlichem L, *nicht mehr* möglich ist, den genannten γ_e-Wert (von 0,1) zu erreichen.

[11] Entnommen aus Helv. Chim. Acta *35*, 1719 (1952).

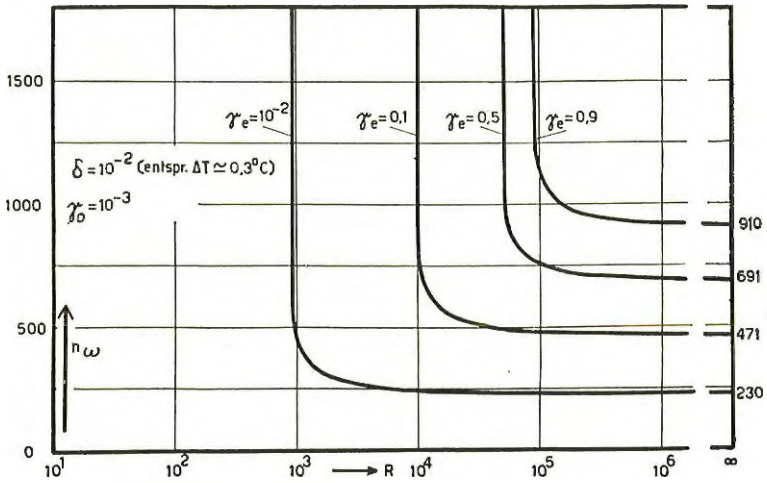


Abb. 6. Destillation ohne Rückdiffusion. Die Ausgangskonzentration γ_o sei gleich 10^{-3}, der Trennfaktor $\delta = 10^{-2}$ (entsprechend einer Siedepunktdifferenz der zu trennenden Komponenten von ungefähr $\Delta T = 0{,}3\,°C$). Als Ordinate ist angegeben die Betriebszahl n_ω (proportional zur Länge der Kolonne), welche bei verschiedenen Werten des Rücklaufverhältnisses R erforderlich ist, um eine Konzentration γ_e zu erreichen. Dabei ist der Reihe nach $\gamma_e = 10^{-2}$, 0,1, 0,5 und 0,9 gesetzt. R ist als Abszisse in logarithmischem Maßstabe aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß z. B. mit $R < 10^4$ eine Endkonzentration $\gamma_e = 0{,}1$ nicht zu erreichen ist.
Die für $R = \infty$, d. h. für fehlende Entnahme erforderlichen Betriebszahlen sind für die einzelnen Kurven am rechten Rande der Figur beigefügt.

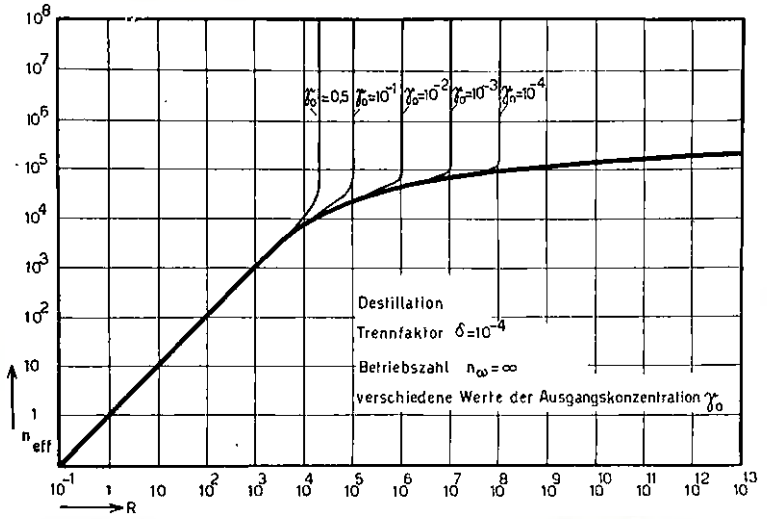


Abb. 7. Abhängigkeit der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} (in logarithmischem Maßstabe als Ordinate aufgetragen) vom Rücklaufverhältnis R (in logarithmischem Maßstabe als Abszisse aufgetragen) für eine Destillation ohne Rückdiffusion; $n_\omega = \infty$; Trennfaktor $\delta = 10^{-4}$. Für $R < 1/\delta$ ist n_{eff} praktisch genommen gleich R, unabhängig von γ_o und auch unabhängig von δ. Sofern R größer als das minimale Rücklaufverhältnis (Gl. [19]) gesetzt wird, so wird, wenn $n_\omega = \infty$ ist, auch $n_{eff} = \infty$.

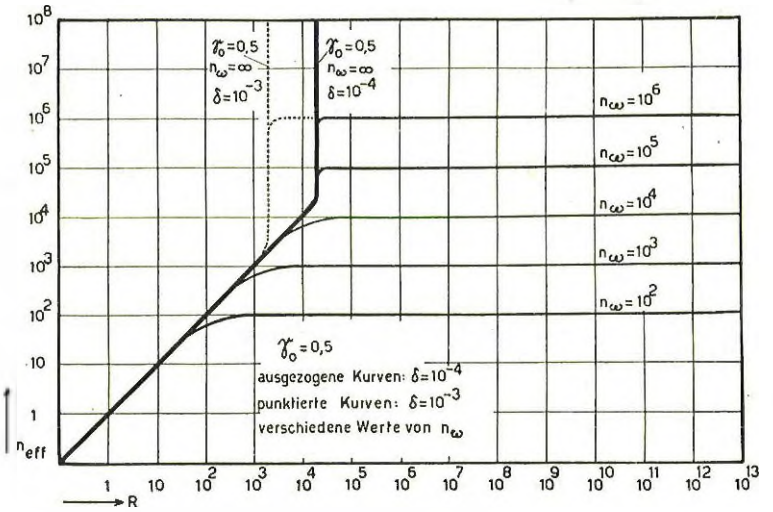


Abb. 8. Abhängigkeit der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} (in logarithmischem Maßstabe als Ordinate aufgetragen) vom Rücklaufverhältnis R (in logarithmischem Maßstabe als Abszisse aufgetragen) für eine Destillation ohne Rückdiffusion. Für die stark ausgezogene Kurve ist $\gamma_o = 0{,}5$ und $\delta = 10^{-4}$, $n_\omega = \infty$ gewählt (identisch mit der ersten Kurve von Abb. 7). Für die schwach ausgezogenen Kurven gelten ebenfalls $\gamma_o = 0{,}5$ und $\delta = 10^{-4}$, für n_ω dagegen der Reihe nach die Werte $n_\omega = 10^6$, 10^5, 10^4, 10^3 und 10^2. Für die punktierten Kurven ist wiederum $\gamma_o = 0{,}5$; dagegen $\delta = 10^{-3}$ und $n_\omega = \infty$ bzw. $n_\omega = 10^6$ gesetzt. Für kleine Werte von R ist wiederum $n_{eff} = R$, unabhängig von γ_o, δ und n_ω; n_{eff} wird nie größer als n_ω.

Diese Tatsache, welche, wie wir sehen, in Gleichung (18) mitenthalten ist, entspricht einem in der Destillierteclinik bekannten Sachverhalt, nämlich einem für den Übergang von γ_o auf γ_e bei gegebenem δ erforderlichen *minimalen Rücklaufverhältnis*, welches wir mit H bezeichnen wollen. Wenn der Trennfaktor δ klein ist, wird

$$H = \frac{1}{\delta}\,\frac{\gamma_e - \gamma_o}{\gamma_o\,(1-\gamma_o)} \qquad (19)$$

minimales Rücklaufverhältnis für $\delta \ll 1$

Eine auch für größere Werte von δ gültige Formel für H sowie eine von Gleichung (18) unabhängige Begründung des Auftretens eines minimalen Rücklaufverhältnisses ist in Teil II wiedergegeben (Gl. [19a] bis [19e]).

Tab. 2. Mengenleistung in Gramm (bzw. kg) pro Tag eines aus 100 parallelen Rohren vom Radius 0,2 cm und 2 m Länge bestehenden Fraktionieraufsatzes für verschiedene Werte der Ausgangs- und Endkonzentration, für die Siedepunktdifferenzen $\Delta T_s = 0{,}1\,°,\ 0{,}31_6\,°,\ 1\,°,\ 3{,}1_6\,°,\ 10\,°$ bei Annahme eines Molekulargewichts des Trenngutes von $M = 100$ und einer Siedetemperatur von etwa 90 °C

Ausgangs- und Endkonzentration $\gamma_o \rightarrow \gamma_e$	0,4 → 0,6	0,1 → 0,9	0,1 → 0,99	0,5 → 0,99	0,01 → 0,99
$\Delta T_s = 0{,}1\,°$	30 g/Tag	–	–	–	–
$0{,}31_6\,°$	300 g/Tag	5 g/Tag	2,9 g/Tag	22 g/Tag	0,2 g/Tag
$1\,°$	3 kg/Tag	50 g/Tag	29 g/Tag	220 g/Tag	2 g/Tag
$3{,}1_6\,°$	30 kg/Tag	500 g/Tag	290 g/Tag	2,2 kg/Tag	20 g/Tag
$10\,°$	300 kg/Tag	5 kg/Tag	2,9 kg/Tag	22 kg/Tag	200 g/Tag

Die Betrachtung der Abb. 6 sowie der nachfolgenden Abb. 7 und 8 zeigt, daß wir, um bei Vorliegen eines kleinen Trennparameters δ erhebliche Trenneffekte zu erzielen, *große Rücklaufverhältnisse* anwenden müssen. Nach Abb. 6 ist z. B. für $\gamma_e = 0{,}9$ ein Rücklaufverhältnis $R = 10^6$ notwendig. Bei der algebraischen Diskussion der Gleichung (18) zeigt sich auch, daß erhebliche Unterschiede zwischen γ_o und γ_e nur auftreten, wenn

$$R\,\delta \gg 1 \qquad (20)$$

Vorbedingung für Erzielung erheblicher Unterschiede zwischen γ_o und γ_e

ist. Die *genaue* Regulierung eines *genauen* Rücklaufverhältnisses wird daher für die praktische Ausführung von Präzisions-Destilliervorrichtungen wichtig sein.

Anstatt die bei gegebenen Werten von γ_o, δ und γ_e benötigte Betriebszahl n_ω als Funktion von R anzugeben (Abb. 6), ist es manchmal von Interesse, n_ω (also die Dimensionen der Fraktioniersäule und die Heizleistung) konstant zu halten und darnach zu fragen, wie sich die *Trenngüte*, d. h. die aus γ_o und γ_o nach Gleichung (6) zu berechnende Größe n_{eff} ändert, wenn wir dem Rücklaufverhältnis R verschiedene Werte erteilen.

Ein solcher Zusammenhang ist in Abb. 7[15] und 8[16] dargestellt. Die Werte von n_ω, γ_o, δ usw., welche diesen Kurven zugrunde liegen, sind im Text zu diesen Abbildungen angegeben. Für den ausdrücklichen Hinweis auf Besonderheiten, welche diesen Kurven entnommen werden können, sei auf Teil II verwiesen.

8. *Einfluß des Diffusionswiderstandes der Flüssigkeit auf* n_{eff}

Wir haben bei einer Diskussion des Zusammenhangs zwischen n_ω und n_{eff} der Einfachheit halber die Gültigkeit der Beziehung (14) vorausgesetzt und damit den bei der Destillation häufig erfüllten Fall, daß der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit für die Trennvorgänge in der Kolonne keine Rolle spielt. Wie in Teil II in einem Abschnitt «Einfluß des Diffusionswiderstandes auf n_ω und n_{eff}» näher ausgeführt wird, ist die Berücksichtigung des Diffusionswiderstandes in der Flüssigkeit bei der Destillation *mit* Entnahme, falls $\delta \ll 1$, $R\delta \gg 1$ ist, also bei dem bei der praktischen Destillation meist in Frage kommenden Fall, gelöst, während für die Mitberücksichtigung des Diffusionswiderstandes in der Flüssigkeit bei kleinen Werten von R nur qualitative Aussagen möglich sind.

[15] Entnommen aus Helv. Chim. Acta *35*, 1727 (1952).
[16] Entnommen aus Helv. Chim. Acta *35*, 1729 (1952).

9. *Einstelldauer der Trenneffekte*

Für viele Fälle ist es wichtig, die *Einstelldauer* der Trenneffekte wenigstens einigermaßen abzuschätzen. Wir verstehen unter der Einstelldauer die Zeit, welche von Beginn des Versuchs (Zustand Abb. 4a) verstreicht, bis die der Gleichung (6a) (Zustand Abb. 4c) entsprechende Vervielfachung des Trenneffekts erreicht ist.

Falls die Fraktioniersäule *in sich abgeschlossen* ist, d. h. falls sich mit der zu Versuchsbeginn in der Kolonne selbst enthaltenen Substanz allein die in Abb. 4a bis 4c beschriebenen Vorgänge abspielen, ist die Einstelldauer (nach *l.c. I*) gleich

$$T_a = \frac{L^2}{2\,D_1\,q^2} \qquad (21)$$

Mit $L = 200$ cm, $q = 10$; $D_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm² sec^{-1} würde also $T_a = 8 \cdot 10^3$ sec = 2,2 Stunden.

Falls sich während der Einstelldauer des Trennvorganges der Inhalt der Blase mit dem in der Kolonne befindlichen Kolonneninhalt *austauscht*, ist die Einstelldauer, wie in Teil II gezeigt wird, in roher Näherung gleich

$$T_b = \frac{280\,L}{\Delta T_s\ \gamma_o\,q} \qquad (22)$$

T_b hängt also von L und q anders als T_a ab, und es ist außerdem T_b von der Siedepunktdifferenz ΔT_s sowie von der Ausgangskonzentration γ_o abhängig. Für $L = 200$ cm, $q = 10$, $\gamma_o = 0{,}1$ und $\Delta T_s = 1$ °C würde $T_b = 5{,}6 \cdot 10^4$ sec, entsprechend 16 Stunden.

Der Unterschied zwischen den beiden Einstelldauern T_a und T_b ist, wie in Teil II näher ausgeführt ist, durch den im Falle b zwischen Kolonneninhalt und Blase stattfindenden Stoffaustausch bedingt und infolgedessen stark von der Größe des Kolonneninhaltes *(hold up)* abhängig.

Der *hold up* einer Kolonne, welche aus Rohren von 2 m Länge und 0,2 cm Radius besteht, ist in «normalen» Fällen, wie in Teil II ausgeführt wird, ungefähr 0,5 g pro Rohr.

10. *Mengenleistung*

Neben Einstelldauer und *hold up* ist für eine Fraktionierkolonne die Mengenleistung E, in Grammen Endprodukt, welches in der Konzentration γ_o pro Zeiteinheit am obern Ende der Kolonne entnommen werden kann, von Interesse. Diese Größe ist, ähnlich wie die Einstelldauer T_b (Gl. [22]) nicht nur von der Abmessung der

Kolonne, sondern in hohem Maße auch von der Ausgangskonzentration γ_o, in welcher der abzutrennende leichtflüchtige Bestandteil in der Blase vorliegt, sowie, *quadratisch sogar*, von der Siedepunktdifferenz ΔT_s der zu trennenden Komponenten abhängig. Währenddem wir für weitere Einzelheiten auf Teil II (Gl. [23] bis [23f]) verweisen, geben wir in Tab. 2 und Abb. 9 als Beispiel die Mengenleistungen pro Tag, welche mit Hilfe eines aus 100 parallelen Rohren vom Radius 0,2 cm und 2 m Länge bestehenden Fraktionieraufsatzes erzielt werden können.

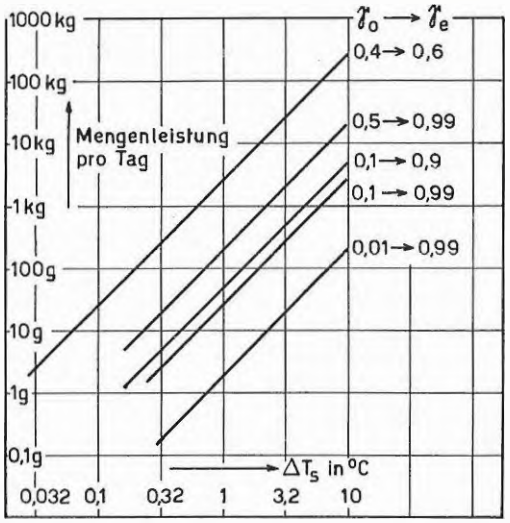


Abb. 9. Mengenleistung in g bzw. kg pro Tag als Ordinate in logarithmischem Maßstabe für einen Fraktionieraufsatz, der aus 100 Rohren der Länge $L = 200$ cm und innerem Radius $r_1 = 0{,}2$ cm besteht. Die Mengenleistung hängt stark von der als Abszisse aufgetragenen Siedepunktdifferenz ΔT_s, außerdem aber von der (während der Destillation als konstant vorausgesetzten) Blasenkonzentration γ_o und der geforderten Destillatkonzentration γ_e ab. Jede einzelne im Bild eingetragene Gerade bezieht sich auf einen bestimmten, am rechten oberen Ende der Kurve angegebenen γ_o- und γ_e-Wert. Bei gegebenem ΔT_s ist z. B. die Mengenleistung für den Übergang von $\gamma_o = 0{,}4$ auf $\gamma_o = 0{,}6$ etwa 1000mal größer als für den Übergang $\gamma_o = 0{,}01$ auf $\gamma_o = 0{,}99$.

Aus Ausgangskonzentrationen sind die Werte $\gamma_o = 0{,}01, 0{,}1, 0{,}4, 0{,}5$, als Endkonzentration $\gamma_e = 0{,}6, 0{,}9, 0{,}99$, als Molekulargewicht des Trenngutes M = 100 zugrunde gelegt.

11. *Apparative Maßnahmen*

Die über die Wirkungsweise von Fraktionierkolonnen angestellten Betrachtungen legen apparative Maßnahmen nahe, von denen einige im nachfolgenden besprochen werden sollen. Zunächst ist es leicht, eine Betriebszahl (ein n_ω) von einigen Hundert oder einigen Tausend zu erreichen, indem man als Fraktionieraufsatz Rohre von genügender Länge L und von kleinem Radius r verwendet. Mit $L = 200$ und $r = 0{,}2$ wird ja bereits $n_o = 1000$ (Gl. [9]). Es muß indessen für die Erreichung hoher n_ω-Werte die Destilliergeschwindigkeit u_{10} bzw. die der Blase zuzuführende Heizleistung Q_o^* klein gemacht werden (siehe Gl. [16]), und insbesondere muß, wenn die Differenz der Siedepunkte klein ist, ein großes Rücklaufverhältnis gewählt werden, eine Maßnahme, durch welche die Mengenleistung bei der Entnahme herabgesetzt wird.

Es ist daher naheliegend, anstelle eines einzigen leeren oder mit Füllkörpern gefüllten engen Fraktionieraufsatzes eine Vorrichtung zu wählen, welche aus einer *großen* Anzahl, z. B. aus 100 oder 1000 parallelen, leeren Rohren oder gefüllten Rohren besteht. (Dieser Apparateteil ist in der schematischen Abb. 10 mit *D* bezeichnet.) Bei dieser Anordnung ist es erforderlich, in *sämtlichen* parallelen Elementen *dieselbe* Dampfgeschwindigkeit u_1 aufrechtzuerhalten, und es muß insbesondere das Rücklaufverhältnis in allen parallelen Elementen *genau identisch*, z. B. gleich 10^4, gemacht werden.

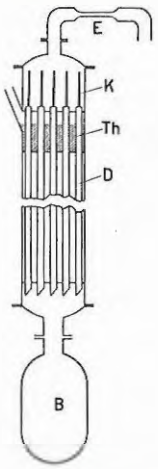


Abb. 10. Fraktionieraufsatz (schematisch). Er besteht aus einer Mehrzahl von parallelen Rohren *D*, welche einen mit einer Flüssigkeit von bestimmtem Siedepunkt gefüllten Siedethermostaten *Th* durchsetzen und oberhalb desselben je eine in einem überhitzten Raum befindliche Kapillare *K* tragen. Die Entnahme erfolgt gesamthaft über eine Drosselstelle bei *E*; infolge der Entnahme entsteht ein Druckabfall an allen Kapillaren *K*, und es wird genaue Gleichheit der aus jedem der parallelen Rohre entnommenen Substanzmenge gewährleistet.

Es hat sich hierbei als günstig erwiesen, in den sämtlichen parallelen Elementen den Rücklauf durch einen und denselben Siedethermostaten (*Th* in Abb. 10) hervorzubringen, indem die Rohre einen Raum, welcher z. B. mit flüssigem Äther oder Benzol beschickt wird, durchsetzen. Die Entnahme wird bei der in Abb. 10 angedeuteten Anordnung durch Kapillaren *K* bewirkt, welche sich in einem gegenüber dem Siedethermostaten *Th* etwas überhitzten Raum befinden und welche am obern Ende eines jeden der parallelen Elemente angebracht sind. Die Überhitzung des Kapillarenraumes ist notwendig, damit sich in den Kapillaren kein Kondensat, welches den Durchlaß der Kapillaren verändern würde, ausscheidet. Die Entnahme von Trenngut aus der Apparatur erfolgt dadurch, daß das Endprodukt in Dampfform über eine Drosselstelle *E* abgesaugt wird, wobei die Größe der zeitlichen Entnahme durch Regulierung der an der Drosselstelle liegenden Druckdifferenz eingestellt werden kann. Wenn die Länge und das Lumen der

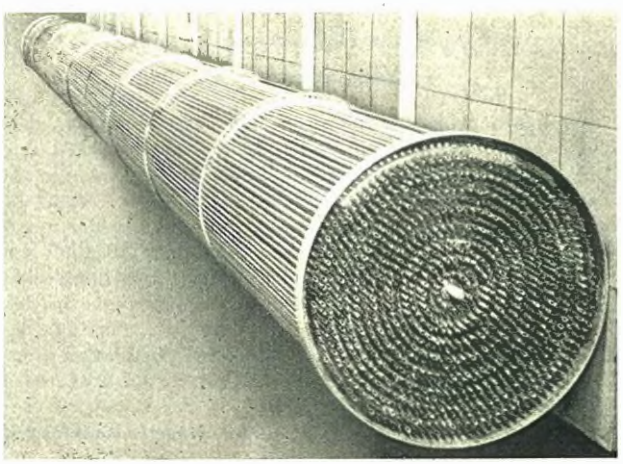


Abb. 11. Röhrenkörper eines Fraktionieraufsatzes (Teil *D* von Abb. 10). Das untere Ende der Röhren ist dem Beschauer zugewandt.

Kapillare K so gewählt ist, daß bei der Entnahme durch E infolge des die Kapillare durchsetzenden Dampfstromes ein Druckgefälle an den Kapillaren K entsteht, welches größer ist als die durch Unregelmäßigkeiten im Siedethermostaten oder sonstwie am obern Teil der Rohre D entstehenden Druckunterschiede, so ist die Entnahme durch alle Kapillaren *genau* dieselbe, und das Rücklaufverhältnis kann somit für *sämtliche parallelen* Elemente *gesamthaft* durch die Entnahme bei E reguliert werden. Apparate dieser Art werden neuerdings von der Firma Gebrüder Sulzer AG. in Winterthur hergestellt.

Abb. 11 zeigt einen aus parallelen, 6 m langen Rohren bestehenden Fraktionieraufsatz liegend, wobei das untere Ende dem Beschauer zugewandt ist (hergestellt von H. Eglin, Werkstatt des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Basel). Abb. 12 zeigt eine kleinere, mit 61 Rohren von 1,5 m nutzbarer Länge und einem Radius $r_1 = 0{,}2$ cm versehene, für den Laboratoriumsgebrauch bestimmte Apparatur von außen.

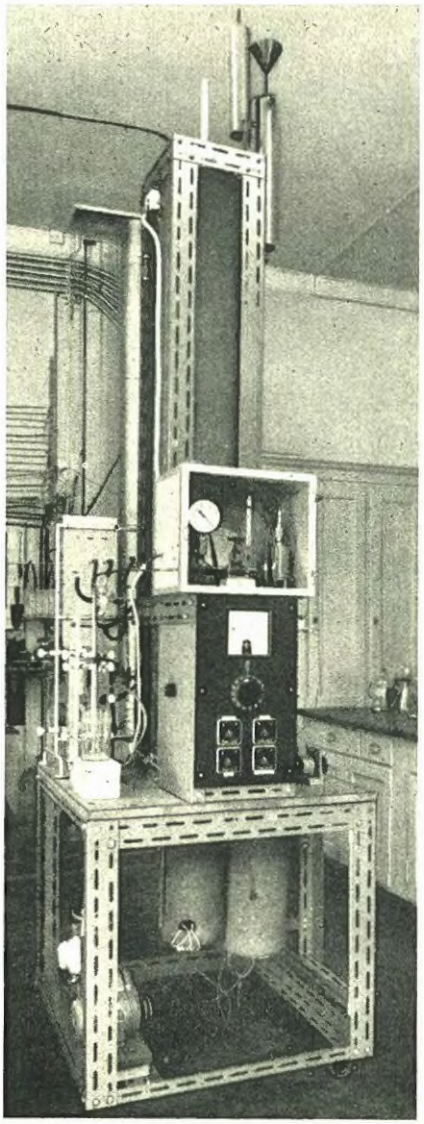


Abb. 12. Präzisions-Laboratoriumskolonne. Trennstufenzahl n_{eff} bis 250.

Es wurde erwähnt, daß anstelle leerer Rohre auch relativ enge Füllkörperkolonnen als parallele Elemente D in Abb. 10 verwendet werden können. n_ω ist in diesem Falle stark von der Regelmäßigkeit der Verteilung des Rücklaufs über die Füllkörper, von Benetzungsfragen usw. abhängig. n_ω muß hier weitgehend empirisch bestimmt werden, wenn auch die Formeln, welche für Röhrenkolonnen gelten, einige Wegleitung geben. Fraktionieraufsätze solcher Art haben den Vorteil, daß man bei relativ kleiner Zahl der parallelen Elemente bei passender Wahl der Destilliergeschwindigkeit außer großen n_ω-Werten große Durchsätze erzielt. Eine solche Vorrichtung kann, nach unveröffentlichten, in Gemeinschaft mit der Schweizerischen Kommission für Atomenergie durchgeführten Versuchen mit gutem Erfolg für die Herstellung von schwerem Wasser durch Destillation (Abtriebsäule) verwendet werden.

12. Ergebnisse

Mit einer der Abb. 12 ungefähr entsprechenden, in Wirklichkeit etwas kleineren Apparatur gelingt es bereits, eine teilweise Trennung der Kohlenstoff- und Chlorisotopen durch Destillation von Tetrachlorkohlenstoff durchzuführen.

Die Trennstufenzahl kann durch Analyse der erhaltenen Produkte im Massenspektrometer untersucht werden. Es zeigt sich, daß Tetrachlorkohlenstoff, welcher anstelle von gewöhnlichem C^{12} das etwas *schwerere* C^{13} enthält, *leichter* flüchtig ist als C^{13}-haltiger Tetrachlorkohlenstoff, wobei die Siedepunktdifferenz ungefähr 0,03 °C beträgt. Merkwürdigerweise zeigt die Untersuchung hinsichtlich des Gehaltes an schwerem und leichtem *Chlor*, daß umgekehrt die Verbindung, welche *schweres* Chlor enthält, *schwerer* flüchtig als die mit leichtem Chlor. Über ähnliche Befunde bei andern Verbindungen wurde kürzlich berichtet[17]. Interessant sind die Versuche über die Trennung der Kohlenstoffisotopen durch Destillation von Tetrachlorkohlenstoff u. a. deswegen, weil hier ein Fall vorliegt, in welchem der Trennfaktor δ nach menschlichem Ermessen von der relativen Konzentration γ_o, in welcher die Komponenten im zu destillierenden Gemisch vorliegen, *wirklich unabhängig* ist (Fall eines streng athermischen Gemisches). Es lassen sich also die Trennstufenzahlen n_{eff}, welche bei verschiedenen Betriebsbedingungen erhalten werden, miteinander und mit den theoretischen Erwartungen, beispielsweise mit den auf Grund der Gleichungen (13) oder (13a) zu machenden Aussagen vergleichen.

Abb. 13 gibt die Ergebnisse einer Meßreihe wieder, in welcher, wie man sieht, in einem großen Bereich von q eine gute Übereinstimmung festgestellt wird.

Abb. 14 stellt die Ergebnisse von Versuchen zur *Trennung von Benzinkohlenwasserstoffen* dar, welche bereits vor einigen Jahren mit Hilfe des in Abb. 11 dargestellten Kolonnenkörpers durchgeführt wurden. Als Ordinate ist der Siedepunkt der jeweils erhaltenen Fraktion, als Abszisse die Menge des entnommenen Destillates (Menge in Litern, von Beginn der Destillation an gerechnet) aufgetragen. Man erkennt, daß eine Abtrennung einheitlicher Kohlenwasserstoffe mit Hilfe dieser Kolonne tatsächlich erzielt wurde.

[17] P. Baertschi, W. Kuhn und H. Kuhn, Nature *171*, 1018 (1953).

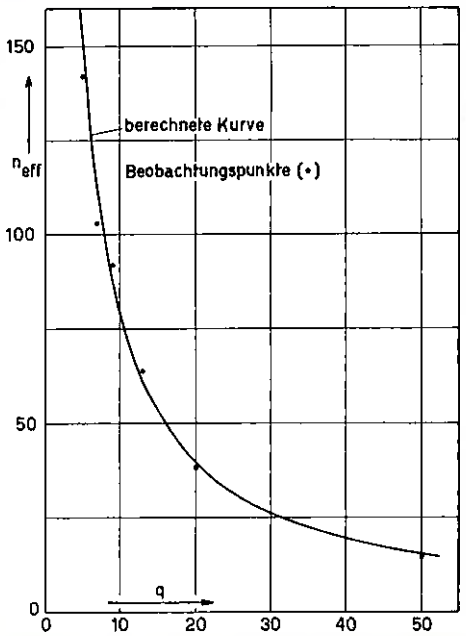


Abb. 13. Isotopenanreicherung (An- und Abreicherung von C^{13} und Cl^{35}) durch Destillation von Tetrachlorkohlenstoff in Laboratoriums-Destillationskolonne von 0,8 m Länge. Abhängigkeit der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} (Ordinate) von der Destillationsgeschwindigkeit (Größe q), welche ihrerseits proportional der Dampfgeschwindigkeit u_1 in der Kolonne ist, Gleichung (12). Ausgezogene Kurve berechnet nach Gleichung (13a). Experimentelle Beobachtungen als Punkte (•) eingetragen.

Unterhalb der Abbildung ist, mit der Abszisse im selben Zeitmaßstabe wie im obern Teil der Figur, die pro Zeiteinheit betätigte Entnahme aufgetragen. Wie aus dem Bild zu ersehen ist, wurde, wenn sich durch Änderung des Brechungsindex (oder des Siedepunktes) des Destillates der Übergang zu einer neuen Verbindung ankündigte, die pro Zeiteinheit betätigte Entnahme herabgesetzt. Durch die Herabsetzung der Entnahme wird das Rücklaufverhältnis vergrößert und damit in dem kritischen Gebiet, in welchem die zu entfernende leichtflüchtige Komponente in der Blase nur noch in kleiner Menge (mit kleinem γ_0) enthalten ist, in Übereinstimmung mit Gleichung (19) die Vorbedingung für die gute Abtrennung der letzten Spuren der Verbindung geschaffen.

In Abb. 15 ist schließlich in ähnlicher Weise wie in Abb. 14 die *Trennung der im Roh-Xylol enthaltenen isomeren Xylole*, welche in diesem Falle mit einer Laboratoriumsapparatur von 0,8 m wirksamer Höhe durchgeführt wurde, dargestellt. Wiederum ist als Abszisse die Entnahme, als Ordinate der Siedepunkt der jeweils erhaltenen Produkte dargestellt. Auch Gemische der isomeren Amylalkohole können in ähnlicher Weise durch solche Vorrichtungen voneinander getrennt werden.

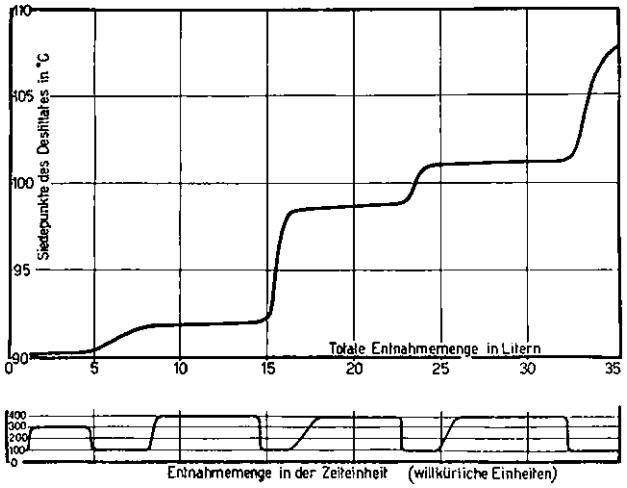


Abb. 14. Trennung isomerer Benzinkohlenwasserstoffe durch Destillation von Rohbenzin. Als Ordinate ist der Siedepunkt der jeweils erhaltenen Destillate, als Abszisse die entnommene Menge in kg (von Beginn der Destillation an gerechnet) aufgetragen.

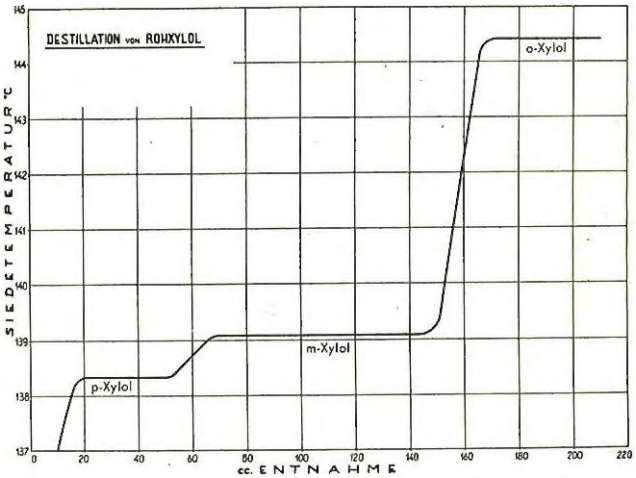


Abb. 15. Trennung der isomeren Xylole mit Hilfe einer Laboratoriums-Destillationskolonne von 0,8 m Länge.

Zusammenfassend kann damit festgestellt werden, daß es möglich ist, einerseits einen Einblick in das Zustandekommen des Trennvorganges in Fraktionierkolonnen zu erhalten und daß es anderseits gelingt, auf Grund solcher Erkenntnisse praktische Maßnahmen, durch welche ein hoher Wirkungsgrad von Destillationskolonnen erzielt werden kann, aufzufinden und zu verwirklichen.

Teil II dieser Arbeit
(Erläuterungen und Präzisierungen zu verschiedenen Punkten von Teil I)
erscheint im Juni-Heft der Chimia

Sur la distillation moléculaire fractionnée de différentes essences de vétiver

Par G. Kretchmar, Ing. dipl. E.P.F., et J. Pictet, Dr ès sc.

Laboratoires de recherches industrielles de L. Givaudan & Cie S. A., Vernier (Genève)

La distillation moléculaire n'est pas le fait d'une ébullition, mais des départs des molécules se trouvant à la surface du liquide à distiller. Ces molécules de la surface sont plus libres que celles qui se trouvent dans la masse du liquide. Elles ont la possibilité de s'échapper en dessous de la température d'ébullition et de parcourir, hors du liquide, un chemin dont la longueur croît au fur et à mesure que la pression diminue. Il s'agit ici de pressions très faibles, voisines ou inférieures à 0,01 mm Hg. Un appareil de distillation moléculaire devra donc donner aux molécules des possibilités infinies de s'échapper de la phase liquide; plus ces possibilités seront nombreuses meilleur sera l'appareil.

Pour cela il faudra que le liquide à distiller soit étalé constamment en couches minces et mouvantes et cela dans le meilleur vide possible.

Les molécules qui s'échappent du film liquide devront être captées par des surfaces refroidies se trouvant à quelques millimètres des surfaces liquides en mouvement.

En 1943 F. Wittka[1] a publié un article fort documenté sur la distillation moléculaire. A cette époque il passe en revue une série d'appareils de construction différente, mais dont le mécanisme de la distillation est semblable. Le liquide à distiller passe sur une surface chauffée, disposée en regard d'une surface refroidie où le distillat est recueilli. Les appareils sont alimentés d'une façon continue; on recueille d'une part le distillat et d'autre part la fraction du produit non distillée. Depuis cette date, les dispositifs ont varié, mais le principe de la distillation est resté le même.

Les appareils à distiller (fig. 1 et 2)[2] que nous avons réalisés permettent non seulement la distillation moléculaire, mais le fractionnement du distillat, suivant une échelle de températures et de pressions en un nombre indéfini de fractions.

Ainsi toute distillation moléculaire peut être conduite de manière à livrer le nombre de fractions désirées. Le pouvoir de sélection de nos appareils permet la séparation des constituants d'un mélange.

Le caractère commun de tout appareil capable de faire une distillation moléculaire réside dans le fait que les molécules qui s'échappent de la surface du liquide en train de distiller, pour se condenser sur un réfrigérant, font ce parcours sans rencontrer d'obstacle et sans dépression appréciable. Pour réaliser ces conditions, les surfaces évaporatrices et condensatrices doivent être grandes, parallèles et distantes de quelques millimètres.

La séparation des différents constituants d'un mélange dans un appareil de distillation ordinaire est le résultat d'une série de distillations et de condensations successives dans une colonne à plateaux ou remplie par différents corps de remplissage. Cette série d'opérations a lieu par suite d'échanges calorifiques entre liquide et vapeur. Pour que ces échanges puissent se faire, il faut

[1] *Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie*, Bd. I, S. 513, Verlag Chemie, Berlin 1943.

[2] Brevets suisses n° 271105 et 284691 – brevets étrangers correspondants.

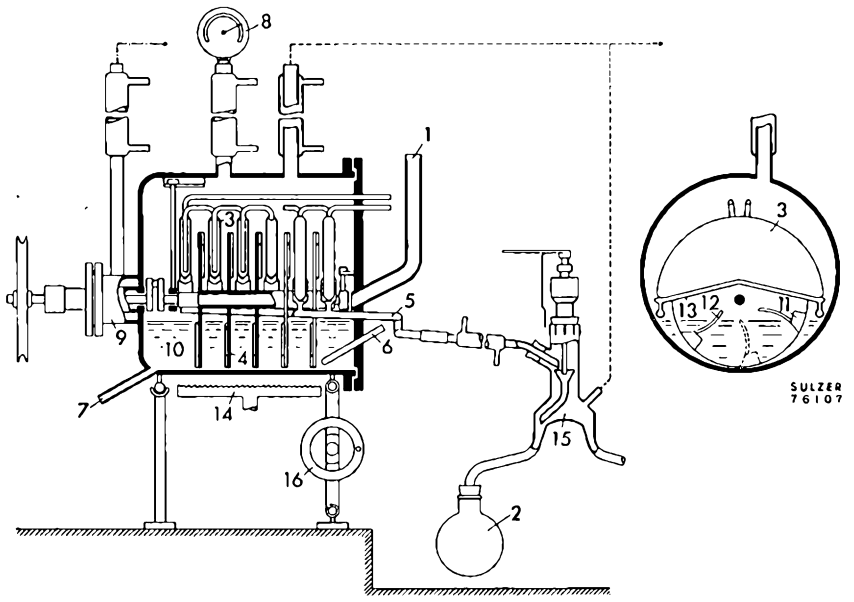


Fig. 1. Appareil à distillations moléculaires (brevets suisses et étrangers)

1 Tubulure de charge
2 Récepteur
3 Condenseurs
4 Disques rotatifs
5 Collecteur
6 Thermomètre
7 Vidange
8 Manomètre
9 Chambre d'étanchéité
10 Liquide à distiller
11 Godet
12 Chicane de répartition
13 Collecteurs
14 Brûleur
15 Distributeur
16 Basculeur

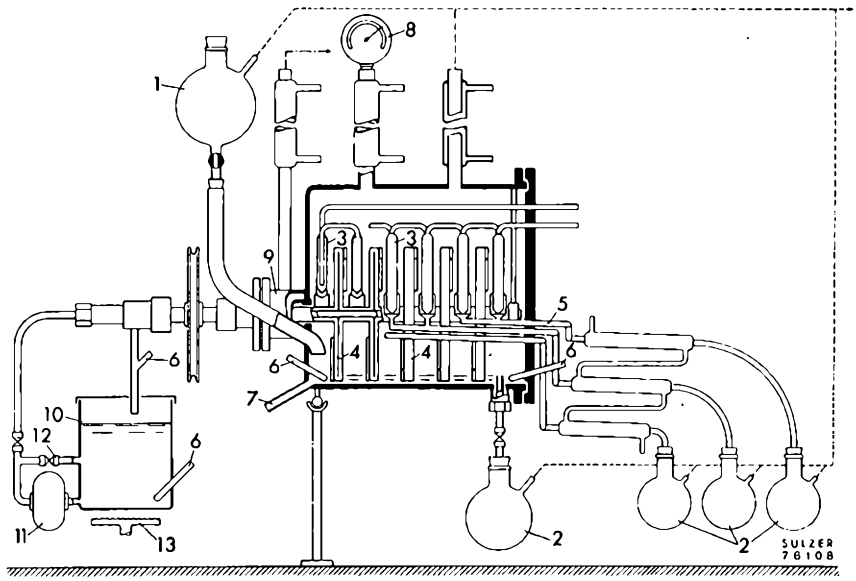


Fig. 2. Appareil à distillations moléculaires pouvant travailler par charges ou en continu (brevets suisses et étrangers)

1 Vase d'alimentation du produit à distiller
2 Récepteurs
3 Condenseurs
4 Disques chauffables rotatifs
5 Collecteurs
6 Thermomètres
7 Vidange
8 Manomètre
9 Chambre d'étanchéité
10 Huile de chauffage
11 Pompe de circulation
12 By-pass
13 Brûleur
14 Basculeur

Tableau 1. Essence de vétiver Bourbon. Distillation moléculaire fractionnée (appareil à distiller fig. 1)

N°	Temp. appareil °	Temp. eau °	Pression au distilleur et récepteurs mm	Distillat % charge	d_{20}	n_D^{20}	a_D	I. A.	I.E.	I.C.	% Alcools primaires[3]	% Alcools totaux[4]
0	48	10	0,18	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1	55	9	0,08	4,4	0,9401	1,5190	– 26,1	1,1	5,3	23,9	14,6	15,0
2	57	9	0,08	4,4	0,9422	1,5198	– 27,3	1,1	5,0	23,2	15,1	17,0
3	60	10	0,07	5,3	0,9449	1,5212	– 27,9	1,1	5,4	27,7	15,7	21,3
4	62	10	0,06	7,6	0,9528	1,5225	– 26,7	1,1	5,9	31,6	19,4	25,5
5	58	12	0,02	8,0	0,9637	1,5239	– 19,5	0,8	5,8	41,6	24,1	35,7
6	72	17	0,035	8,8	0,9808	1,5246	– 0,3	1,2	6,6	52,2	35,0	52,8
7	80	32	0,045	21,8	0,9972	1,5242	+ 26,7	1,9	6,1	53,8	52,5	79,1
8	78	38	0,050	14,6	1,0070	1,5258	+ 44,3	3,6	6,3	51,4	62,5	90,8
9	75	40	0,055	8,4	1,0104	1,5283	+ 55,4	9,7	5,8	48 0	67,3	95,2
10	72	40	0,060	7,6	1,0172	1,5318	+ 48,6	31,6	6,7	49.9	59,6	92 4
11	70	40	0,18	2,2	1,0234	1,5342	+ 38,8	59,4	9,9	61,9	41,7	87,6
	Distillat total			93,1								
	Trappe et dégazage . .			1,3								
	Eau			1,6								
	Résidus			3,8								
				99,8								
	Analyse essence brute				0,9987	1,5260	+ 17,7	1,9	4,2	75,5	44,6	51,7
	% dans le distillat total										43,2	64,0
	% calculés par le titre des fractions										43,1	63,8
	% calculés en tenant compte des pertes et des résidus										–	59,5

que les vapeurs et le liquide entrent en contact intime, soit par barbotage, soit par léchage. Ces contacts sont créés par des obstacles à la marche des vapeurs et absorbent une certaine pression.

Dans nos appareils à distiller le pouvoir de séparation repose sur un tout autre principe. Le mélange chargé dans l'appareil est entraîné par les disques qui portent des godets à leur périphérie et des chicanes sur leurs deux faces. Dans ces conditions, le liquide constamment puisé au fond de l'appareil arrose abondamment les faces des disques. Les molécules les plus légères s'échappent tandis que les autres retournent se mélanger au liquide non distillé. Les différents constituants du liquide se séparent grâce aux occasions qu'ils ont de quitter les nappes mouvantes et liquides qui passent au voisinage des réfrigérants. Cette sélection se fait en fonction de la température et de la pression qui règnent dans l'appareil.

[3] Déterminé par acétylation pyridinée selon VERLEY-BOELSING.
[4] Déterminé par acétylation selon FIORE.

Tableau 2. Essence de vétiver Bourbon. Distillation fractionnée

Dans un appareil muni d'une colonne: hauteur 200 mm – diamètre 50 mm
remplie par: 3/6 anneaux 7 × 7 – 2/6 anneaux 10 × 10 – 1/6 anneaux 15 × 15

N°	Temp. chaudière °	Temp. vapeurs °	Pression chaudière mm	Pression au récepteur mm	Distillat % charge	d_{20}	n_D^{20}	α_D	I.A.	I.E.	I.C.	Alcools primaires[3] %	Alcools totaux[4] %
0	118	88	2,12	0,62	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1	130	113	3,23	0,23	4,5	0,9344	1,5171	– 23,1	0,8	4,8	15,4	13,2	15,4
2	132	114	3,23	0,23	4,5	0,9360	1,5192	– 27,0	1,1	15,2	17,2	12,9	16,2
3	135	116	3,76	0,26	5,4	0,9413	1,5210	– 28,8	0,8	6,3	19,4	14,6	19,6
4	145	122	3,80	0,30	7,1	0,9458	1,5228	– 29,0	1,0	7,5	23,4	18,6	24,7
5	153	136	5,45	0,45	7,5	0,9575	1,5241	– 29,7	1,0	8,2	31,8	30,2	34,3
6	155	139	4,85	0,35	8,2	0,9726	1,5245	– 12,8	1,2	8,3	41,9	34,9	47,1
7	166	151	4,78	0,28	19,7	0,9928	1,5233	+ 13,6	1,2	8,5	50,8	46,5	68,9
8	175	157	5,80	0,30	12,5	1,0034	1,5248	+ 26,1	1,8	6,1	50,1	61,5	77,1
9	191	161	5,25	0,75	9,1	1,0080	1,5278	+ 33,2	5,0	6,7	61,1	69,6	82,8
10	210	160	4,20	1,20	4,3	1,0076	1,5297	+ 38	17,0	6,7	80,5	55,7	77,6
	Distillat total				82,7								
	Trappe et dégazage				1,6								
	Eau				1,2								
	Résidus				14,4								
					99,9								
	% calculés par le titre des fractions											39,8	53,2
	% calculés en tenant compte des pertes et des résidus											–	44,0

Distillation moléculaire fractionnée des résidus (appareil à distiller fig. 2) soit le 14,4 % de l'essence

N°	Temp. appareil °	Temp. eau °	Pression au distilleur et récepteurs mm	Distillat % charge	d_{20}	n_D^{20}	α_D	I.A.	I.E.	I.C.	% Alcools primaires[3]	% Alcools totaux[4]
11	148	42	0,025	6,6	1,0440	1,5420	+ 37,6	27,8	9,9	50,2	25,1	34,3
				Résidus 7,4								
				14,0								

Tableau 3. Essence de vétiver Brésil. Distillation moléculaire fractionnée (appareil à distiller fig. 1)

N°	Temp. appareil °	Temp. eau °	Pression au distilleur et récepteurs mm	Distillat % charge	d_{20}	n_D^{20}	α_D	I.A.	I.E.	I.C.	% Alcools primaires[3]	% Alcools totaux[4]
0	58	13	0,15	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1	58	13	0,035	5,0	0,9518	1,5197	– 1,65	1,5	5,3	39,2	10,8	19,7
2	60	13	0,025	5,9	0,9602	1,5208	+ 0,5	2,1	5,5	49,2	19,3	29,2
3	64	13	0,020	8,5	0,9742	1,5221	+ 8,35	2,1	6,9	61,4	25,8	41,7
4	75	28	0,020	10,6	0,9924	1,5248	+ 23,55	4,1	5,3	72,0	36,4	57,1
5	85	34	0,025	12,9	1,0040	1,5264	+ 37,8	5,8	6,3	73,0	43,7	70,4
6	84	35	0,015	23,2	1,0092	1,5260	+ 50,2	11,3	7,4	57,9	47,2	79,1
7	96	45	0,018	14,7	1,0302	1,5293	+ 66,3	36,5	8,4	61,8	23,0	81,7
8	105	50	0,020	4,9	1,0422	1,5288	+ 45,5	140,0	6,8	33,4	0	71,9
	Distillat total			85,7								
	Trappe et dégazage . .			0,6								
	Eau			1,5								
	Résidus			11,4								
				99,2								
	Analyse essence brute				0,9887	1,5260	+ 17,7	1,9	4,2	75,5	44,6	51,7
	% dans le distillat total										34,7	77,0
	% calculés par le titre des fractions										32,2	65,9
	% calculés en tenant compte des pertes et des résidus										–	65,0

Tableau 4. Essence de vétiver Haïti. Distillation moléculaire fractionnée (appareil à distiller fig. 1)

N°	Temp. appareil °	Temp. eau °	Pression au distilleur et récepteurs mm	Distillat % charge	d_{20}	n_D^{20}	α_D	I.A.	I.E.	I.C.	% Alcools primaires[3]	% Alcools totaux[4]
0	78	15	0,7	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1	77	15	0,18	4,8	0,9493	1,5160	+ 3,6	1,1	4,5	37,7	24,0	26,8
2	87	15	0,20	8,6	0,9578	1,5163	+ 4,3	0,9	4,5	41,9	28,9	33,9
3	93	15	0,15	4,1	0,9712	1,5181	+ 9,7	0,9	4,5	47,2	38,0	47,1
4	95	15	0,20	7,4	0,9788	1,5190	+ 13,9	0,9	4,8	48,8	41,4	54,2
5	95	15	0,20	5,8	0,9857	1,5197	+ 20,2	1,1	4,8	51,8	48,1	62,4
6	98	15	0,18	9,0	0,9928	1,5201	+ 28,3	1,4	5,3	52,0	52,8	67,4
7	110	15	0,18	12,6	0,9990	1,5213	+ 35,0	1,4	4,8	49,4	59,0	74,0
8	110	30	0,20	20,4	1,0018	1,5235	+ 47,8	2,6	5,3	44,8	67,0	82,3
9	116	40	0,20	16,4	1,0018	1,5261	+ 55,1	7,7	5,6	46,9	70,5	89,2
10	120	40	0,20	6,5	1,0018	1,5279	+ 56,0	26,7	7,8	51,2	62,0	88,7
	Distillat total			95,6								
	Trappe et dégazage . .			0,4								
	Eau			1,6								
	Résidus			2,0								
				99,6								
	Analyse essence brute				0,9970	1,5237	+ 34,0	6,7	4,3	46,9	–	58,0
	% dans le distillat total										52,9	76,7
	% calculés par le titre des fractions										54,6	69,3
	% calculés en tenant compte des pertes et des résidus										–	73,3

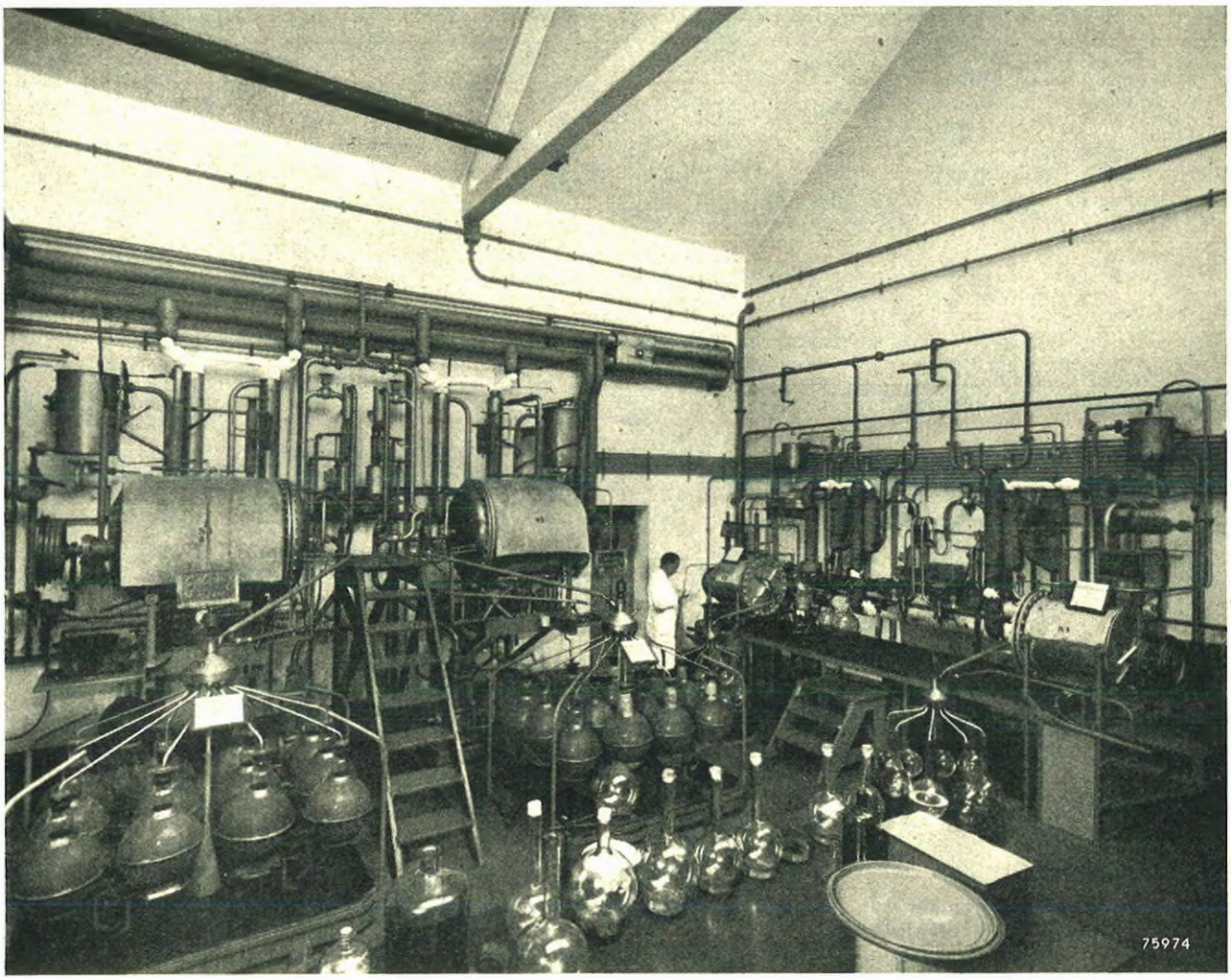


Fig. 3. Atelier de distillation moléculaire fractionnée de L. Givaudan & Cie S.A., travaillant avec des appareils à charges de 25 et 150 litres, chauffés directement.

Tableau 5. Essence de vétiver Java. Distillation moléculaire fractionnée (appareil à distiller fig. 1)

N°	Temp. appareil °	Temp. eau °	Pression au distilleur et récepteurs mm	Distillat % charge	d_{20}	n_D^{20}	α_D	I.A.	I.E.	I.C.	% Alcools primaires[3]	% Alcools totaux[4]
0	58	15	0,8	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1	56	14	0,020	8,4	0,9404	1,5193	+ 1,6	1,9	3,7	27,8	20,6	15,4
2	60	14	0,005	10,5	0,9490	1,5207	+ 1,3	1,4	3,7	30,8	25,0	19,8
3	60	14	0,007	13,7	0,9560	1,5229	+ 4,6	1,9	1,9	41,5	28,8	31,0
4	67	22	0,008	11,7	0,9762	1,5243	+ 21,7	1,4	6,5	54,8	40,9	52,8
5	72	27	0,010	11,2	0,9994	1,5239	+ 36,0	1,4	6,5	60,3	51,9	78,6
6	74	30	0,020	13,1	1,0012	1,5251	+ 43,2	3,7	3,7	63,7	61,2	86,5
7	71	35	0,030	8,3	1,0008	1,5274	+ 39,8	10,7	7,2	63,4	64,7	89,2
8	84	36	0,030	3,1	1,0008	1,5274	+ 39,8	10,9	7,7	63,4	64,7	89,2
9	94	40	0,030	3,4	1,0102	1,5297	+ 32,3	25,2	0,9	62,2	58,4	88,1
10	100	45	0,030	2,8	1,0179	1,5327	+ 58,0	43,0	5,4	60,8	45,2	84,4
	Distillat total			86,2								
	Trappe et dégazage . .			0,3								
	Eau			0,7								
	Résidus			12,6								
				99,8								
	Analyse essence brute				0,9881	1,5281	+ 33,0	8	5	60,8	36,8	58,5
	% dans le distillat total										34,9	61,9
	% calculés par le titre des fractions										43,5	57,3
	% calculés en tenant compte des pertes et des résidus										–	53,3

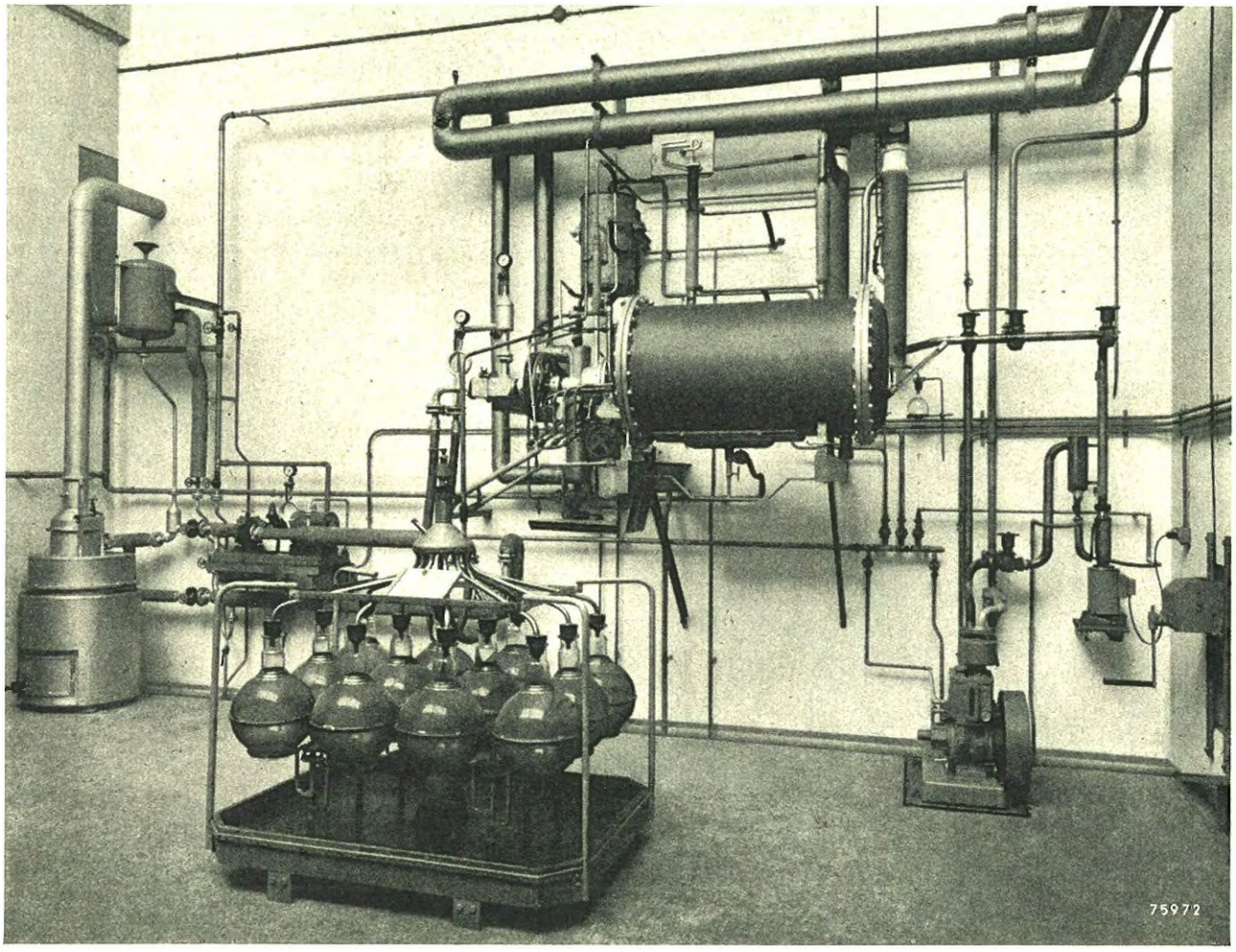


Fig. 4. Appareil de distillation moléculaire fractionnée de L. Givaudan & Cie S.A., à disques chauffés par circulation d'huile. Cet appareil peut travailler avec des charges allant jusqu'à 150 litres ou par alimentation continue.

Le débit de nos appareils dépend non seulement de la température et de la pression, mais aussi de la vitesse de rotation des disques. Leur débit augmente constamment avec le nombre de tours à la minute des disques pour atteindre un maximum avec un nombre de tours donné. Au-delà de ce nombre, leur débit reste constant. La rotation optimum varie avec le diamètre des disques et correspond toujours à un arrosage très abondant des faces des disques.

Dans le parcours entre les surfaces évaporatrices et condensatrices, les molécules distillées ne donnent lieu à aucun échange calorifique.

Pour pouvoir apprécier le pouvoir de sélection de nos appareils, nous avons choisi l'essence de vétiver riche en corps chimiques divers, très employée en parfumerie et produite dans plusieurs pays tropicaux. Elle nous est fournie principalement par les îles Bourbon, Java, Haïti et par le Brésil. Les origines apportent quelques variations dans sa composition. Ses constituants ont des caractères chimiques et physiques qui varient constamment au cours de la distillation. La variation du pouvoir de rotation, d'une fraction à l'autre, est particulièrement éloquente pour suivre la manière avec laquelle se fait le fractionnement.

La série de distillations que nous présentons (tableaux 1 à 5) porte sur des essences de vétiver de provenances diverses. Chaque opération est effectuée dans le même temps, c'est-à-dire en cinq heures.

Afin d'avoir des termes de comparaison, une distillation a été faite dans un appareil avec chaudière et colonne (tableau 2) où l'essence est porté à l'ébullition. Cet essai fournit les conditions de marche de l'opération et permet de se rendre compte de l'influence de la température sur une décomposition partielle de l'essence mise en œuvre.

Une comparaison entre les deux genres de distillation (tableau 1 et 2) montrera les avantages que peut présenter l'emploi de nos appareils dans la purification de composés à poids moléculaire élevé, dans la distillation de produits qui se décomposent au-dessous de leur point d'ébullition et dans l'abaissement du point de passage du distillat qui est, dans notre cas, d'environ 100°.

D'après les tableaux ci-dessus, on voit qu'il n'est pas indifférent de faire l'analyse de l'essence sur le produit distillé ou sur le produit brut. Les résultats de l'analyse peuvent être faussés par la présence d'un résidu non distillable.

Pour se faire une opinion sur la valeur d'une essence de vétiver, par exemple, nous pensons qu'il est indispensable de la soumettre à une distillation moléculaire fractionnée, ce qui permet de déterminer le pourcentage de résidu qu'elle contient et d'analyser plus correctement le pourcentage de ses différents constituants.

Résumé : Présentation de deux nouveaux appareils à distillations moléculaires et leur emploi dans la distillation d'essences de vétiver.

Les appareils ont été construits par la Maison Sulzer Frères S.A. à Winterthur, qui a mis à notre disposition les photographies reproduites dans la publication ci-dessus.

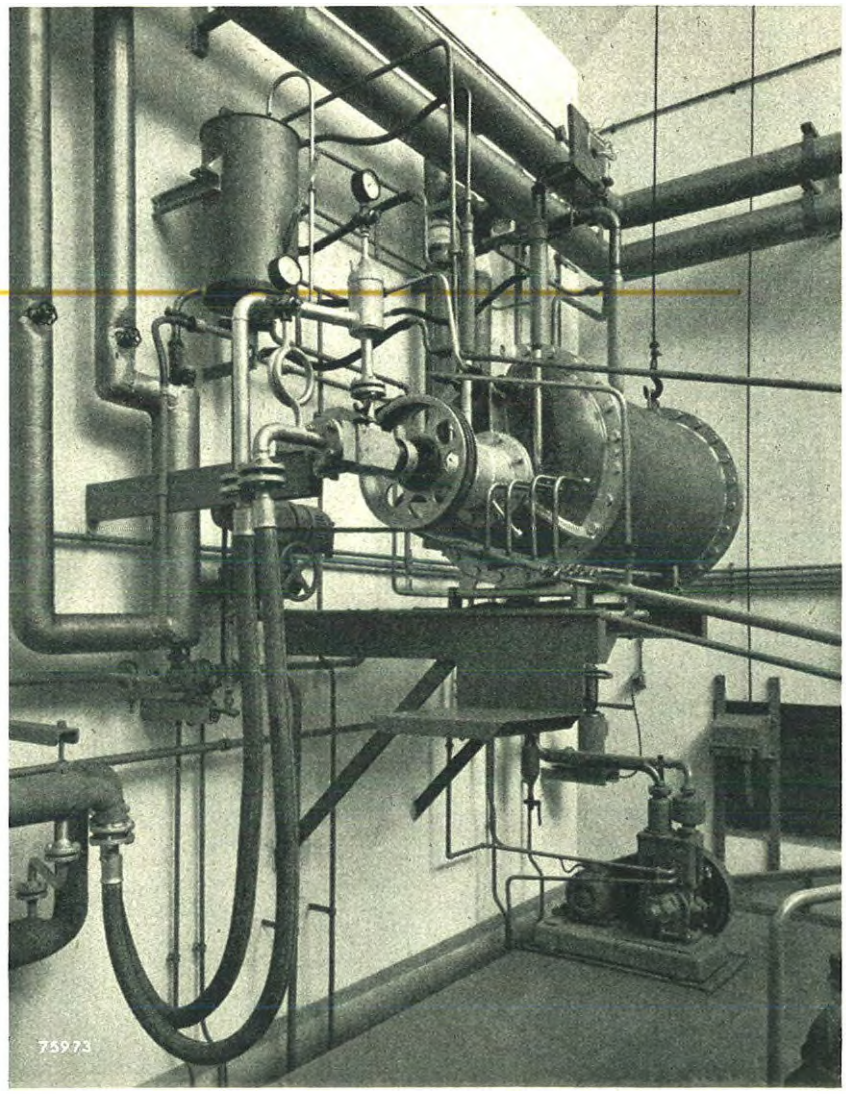


Fig. 5. Appareil de distillation moléculaire fractionnée, de L. Givaudan & Cie S.A. Appareil à marche continue, côté commande du rotor et dispositif d'entrée et de sortie du liquide de chauffage.

Probleme der Misch- und Knettechnik

Von Dipl.-Ing. H. List

Buß AG., Basel-Pratteln

Das Ziel der Misch- und Knettechnik für trockene, halbplastische und plastische Stoffe ist die Vermischung und Durcharbeitung der einzelnen Komponenten, bis die gewünschte Verteilung auf einem möglichst kleinen Raum verwirklicht ist. Die Größe dieses kleinstmöglichen Raumes ist jeweils durch die Korngröße der einzelnen Komponenten gegeben. Diese Formulierung gilt in strengem Maßstab nur dort, wo die einzelnen Komponenten sich nicht ineinander lösen oder miteinander chemische Reaktionen eingehen, wie dies sehr oft bei der Verarbeitung halbplastischer oder plastischer Massen der Fall ist.

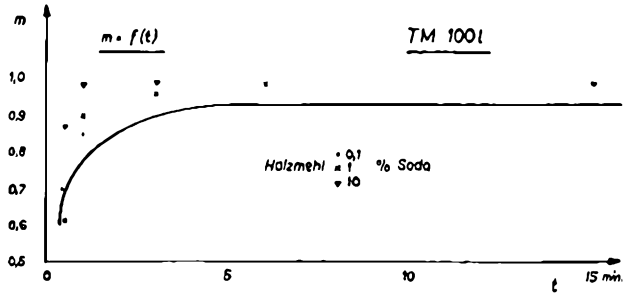


Abb. 1. Mischeffektkurve eines Trockenmischers TM 100 l

Für die Verwirklichung der Misch- und Knetprozesse steht eine ungewöhnliche Auswahl an Maschinen zur Verfügung. Es ist wenig bekannt, daß jedes Maschinenprinzip bezüglich der Mischwirkung und der Mischzeit qualitätsmäßig ein Optimum hat. Dies wirkt sich, wie aus Diagramm Abb. 1 ersichtlich, einerseits so aus, daß z. B. bei einem Trockenmischer nach einer Zeit von fünf Minuten der beste Mischeffekt erreicht wird, der auch bei einem längeren Mischen nicht verbessert werden kann. Anderseits zeigt Tab. 1, wie sich die Mischung einer Kohleelektrodenmasse, d. h. einer plastischen Masse aus Kohle und Pech, bei der Verarbeitung auf einer kontinuierlichen Maschine und einem normalen Doppelmuldenkneter verhält.

Tab. 1. Grüne Körper für Kohleelektrodenmassen

	Doppelmuldenkneter	«BUSS»-Ko-Kneter	K-Knetermasse nachgemischt im Doppelmuldenkneter
Porenanteil	12,1%	7,5%	8,8%
Porengröße	0,052 mm	0,033 mm	0,065 mm
Strukturabweichung	9–12	6,2	12,1

Der Mischeffekt ist hier indirekt durch den Wert der Porengröße und durch die Messung der Strukturabweichung im Mikroschliff festgehalten. Es ist zu ersehen, daß der kontinuierliche Kneter den besten Effekt zeigt. Das interessanteste Ergebnis dieser Tabelle ist aber die Tatsache, daß die Wiederaufarbeitung einer guten Ko-Knetermischung im Doppelmuldenkneter wiederum zu einer Verschlechterung der Werte führt.

Auswahl der Misch- und Knetmaschinen

Jahrzehntelang war die Misch- und Knettechnik keinen wesentlichen Veränderungen unterworfen. Die große Zahl der zur Verfügung stehenden Maschinen zeigte im Arbeitsprinzip keine neuen Ideen (Abb. 2). Verbesserungen konnten lediglich durch Verfeinerungen der Mischwerkzeuge und höhere Drehzahlen erzielt werden. Die wenigen zur Verfügung stehenden kontinuierlich arbeitenden Apparate waren qualitätsmäßig den Chargenapparaten unterlegen, so daß sie nur für untergeordnete Mischungen eingesetzt werden konnten. Die Rationalisierungsbestrebungen brachten hier in den letzten Jahren eine Reihe von Neukonstruktionen auf den Markt. Unter diesen Neukonstruktionen sind besonders die kontinuierlich arbeitenden Mischer und Kneter bemerkenswert. Die Schweizer Industrie hat hier mit dem kontinuierlich arbeitenden «BUSS»-Ko-Kneter einen maßgebenden Beitrag geleistet (Abb. 3).

In Tab. 2 sind die heute verfügbaren Mischer und Kneter, nach ihrem Arbeitsprinzip geordnet, dargestellt:

Tab. 2. Zusammenstellung gebräuchlicher Misch- und Knetmaschinen

	Chargenmischer	Kontinuierliche Mischer
Trockene Stoffe	Einmuldenmischer Mischtrommeln Lödige-Minuten-Mischer Pneumatische Mischer	Einfachschnecken Doppelschnecken Mischtrommeln Zentrifugalmischer «BUSS»-Ko-Mischer
Krümelige halbplastische Stoffe	Kollergänge Doppelmuldenkneter Planetenmischer	Doppelschnecken Zentrifugalmischer «BUSS»-Ko-Mischer
Plastische Materialien	Planetenmischer Doppelmuldenkneter Mischwalzwerke Grammolamischer	Doppelschnecken «BUSS»-Ko-Kneter

Die neue Frage, Chargenmischer oder kontinuierlicher Mischer, läßt sich am besten von folgenden Gesichtspunkten aus entscheiden:

a) Dosierung der einzelnen Komponenten
b) Produktqualität
c) Kraftbedarf
d) Raumbedarf
e) Bedienung

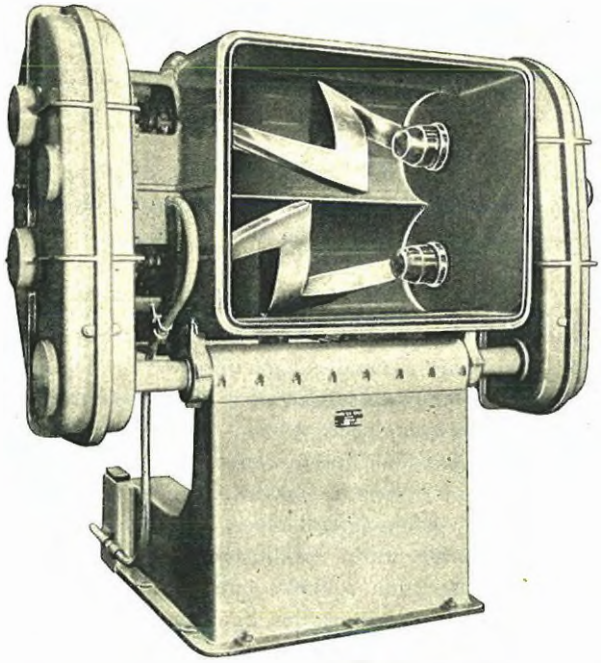


Abb. 2. Doppelmuldenkneter, 650 l Inhalt. Kippstellung

Die Frage der *Dosierung* ist in allererster Linie eine Frage der stündlich zu verarbeitenden Menge gleicher Zusammensetzung. Ist die geforderte Leistung hoch und wird nur ein Produkt verarbeitet, so wird sich von vornherein eine kontinuierliche Dosierung mit je einem Dosierapparat für je eine Komponente als wirtschaftlich erweisen (Abb. 4). In diesem Fall können wesentliche Einsparungen an Bedienungsarbeit gegenüber dem Chargenmischer erzielt werden, da dort das Abwägen der einzelnen Komponenten bedeutende Zeit in Anspruch nimmt. Der kontinuierliche Arbeitsprozeß mit kontinuierlicher Dosierung ergibt hier bedeutende Vorteile. Ist jedoch häufiger Rezeptwechsel notwendig, so erfordert manchmal bei den kontinuierlichen Dosierungen die Umstellung ein Mehr an Bedienungsarbeit, so daß oft das Arbeiten mit einem Chargenmischer wirtschaftlicher ist. Man kann jedoch durch Zusammenfassen der trockenen Komponenten in einem Vormischer und der flüssigen Komponenten in einem Rührwerk die Anlage auf nur zwei Dosierapparate beschränken. Hiermit kann man auch bei komplizierten Mischungen solche Probleme oft noch zugunsten des kontinuierlichen Mischers entscheiden. Grundsätzlich ist festzuhalten, daß bei großen Produktmengen und geringem Rezeptwechsel die kontinuierlich arbeitende Maschine im Vorteil ist, während für kleinere Mengen und großen Rezeptwechsel vorteilhafter der Chargenmischer gewählt wird.

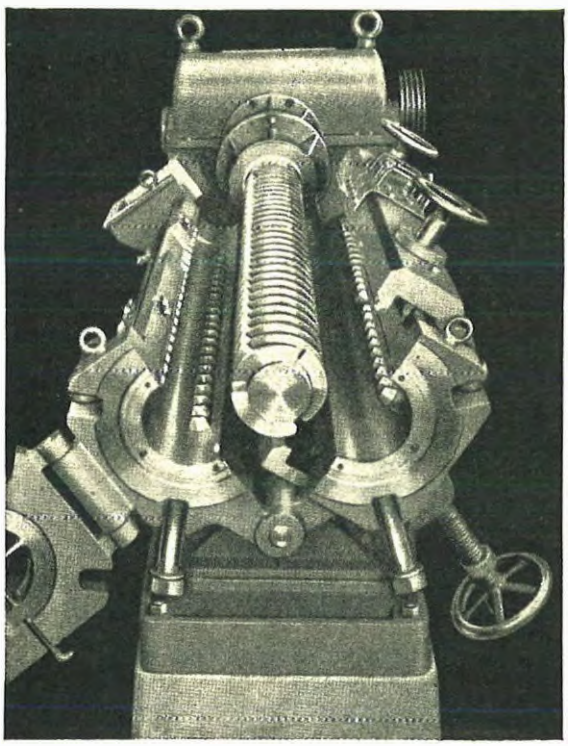


Abb. 3. «BUSS»-Ko-Kneter, zur Reinigung geöffnet

Neben den Dosierungsproblemen kann aber auch allein die Forderung nach einer besseren *Produktqualität* für die Auswahl der Maschine maßgebend sein. Ein gutes Beispiel hierfür ist die Verarbeitung von Farbstoffpigmenten, auf die weiter unten noch eingegangen wird. Die erhebliche Qualitätsverbesserung in der Feinheit der Pigmente hat hier dazu geführt, auch kleinste Ko-Kneter mit nur 2–4 kg Stundenleistung mit Erfolg in der Produktion einzusetzen, trotzdem, von der wirtschaftlichen Seite aus gesehen, der Einsatz solch kleiner kontinuierlicher Maschinen nicht günstig ist. Ein ähnlicher Fall liegt für sogenannte Farbstoff-Batches für Kunststoffe vor, bei denen der entsprechende Kunststoff, z. B. PVC oder Celluloseacetat, mit einem sehr hohen Anteil an Farbstoffpigmenten (bis zu 30%) dispergiert wird. Auch bei der Verarbeitung von Kohleelektroden steht neben der Wirtschaftlichkeit die Qualität der Masse, wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, im Vordergrund.

Der *Kraftbedarf* ergibt meistens Vorteile zugunsten der kontinuierlichen Arbeitsweise, ebenso der *Raumbedarf*.

Die Frage der Kosten für die *Bedienung* ist stark abhängig von der Dosierungs- und der Reinigungsfrage. Es gelten hier die gleichen Grundsätze, die bereits bei der Besprechung der Dosierung aufgeführt sind. Erwähnenswert ist hier die zweiteilige Gehäusekonstruktion des Ko-Kneters und der Selbstreinigungseffekt, die beide das Bild zugunsten der kontinuierlichen Maschinen verschieben.

Neue Anwendungsgebiete

Die allgemeine Reaktionsgleichung lehrt, daß eine Reaktion um so rascher verläuft, je konzentrierter die Komponenten eingesetzt werden. Dies führt bei verschiedenen Reaktionsprozessen zur Verarbeitung von pastösen Stoffen, d. h. zu Misch- und Knetproblemen. Die Verwirklichung solcher Prozesse in chargenweise ar-

beitenden Maschinen macht oft Schwierigkeiten. Einesteils ist der sonst kontinuierliche Ablauf des Prozesses unterbrochen, andernteils macht die Austragung von pastösen Materialien aus den Chargenknetern Schwierigkeiten. Hier hat der kontinuierliche Arbeitsprozeß neue Möglichkeiten erschlossen. Der Ko-Kneter hat hier bisher schwierige Prozesse der Kunststoffherstellung wesentlich vereinfacht.

Es ist bekannt, daß Löseprozesse rascher verlaufen, wenn zunächst eine Vorbenetzung aller Teilchen mittels Durchkneten in einer zähen Phase erfolgt. Dieser Effekt beruht darauf, daß bei Beginn des Prozesses zunächst nur sehr wenig Lösemittel zugegeben wird, so daß ein zäher Brei entsteht, der bei der Verarbeitung eine große innere Reibung von Festteilchen gegen Festteilchen ergibt. Diese Reibung zerstört den um jedes Festteilchen sich bildenden Gelfilm und legt immer neue Oberflächen für das Lösungsmittel frei. Erst wenn die letzten Festteilchen angelöst sind, erfolgt die Zugabe weiteren Lösungsmittels. Während hierfür in den Chargenmischern zum Teil Stunden notwendig sind, kann der Prozeß im Ko-Kneter in wenigen Minuten durchgeführt werden.

Auf dem Gebiet der Verarbeitung von Farbstoffpigmenten benützt man ebenfalls die hohe innere Reibung in der zähen Phase dazu, um die agglomerierten Pigmente zu zerreißen und so große Feinheiten im Farbstoff zu erzielen. Man setzt hierbei den Farbpigmenten ein für die Weiterverarbeitung nicht schadendes Bindemittel, z. B. Dextrin und Wasser, sowie ein Dispersionsmittel zu und erreicht Feinheiten von weit unter 1 μ. Während früher hierzu eine bedeutende Arbeit mit sehr schlechtem Wirkungsgrad auf Mühlen geleistet werden mußte, die nur mit Mühe die geforderte Qualität ergab, ist dieser Prozeß als Knetprozeß sehr stark vereinfacht. Gleiche Prinzipien werden heute für die Verarbeitung von Lacken und Farben angewendet. Einesteils finden hierfür besonders kräftig konstruierte Doppelmuldenkneter, sogenannte Dispersionsmixer, Anwendung, andernteils der Ko-Kneter. Da das Prinzip des letzteren eine Vermeidung von toten Räumen möglich macht, die im Chargenmischer nicht möglich ist, wird als besonderer Vorteil eine gleichmäßigere Dispergierung erreicht. Die Bedienungsarbeit im Chargenbetrieb und im kontinuierlichen Verfahren sind nach der oben geschilderten Bedeutung des öfteren Rezeptwechsels und der geforderten Qualität zu beurteilen.

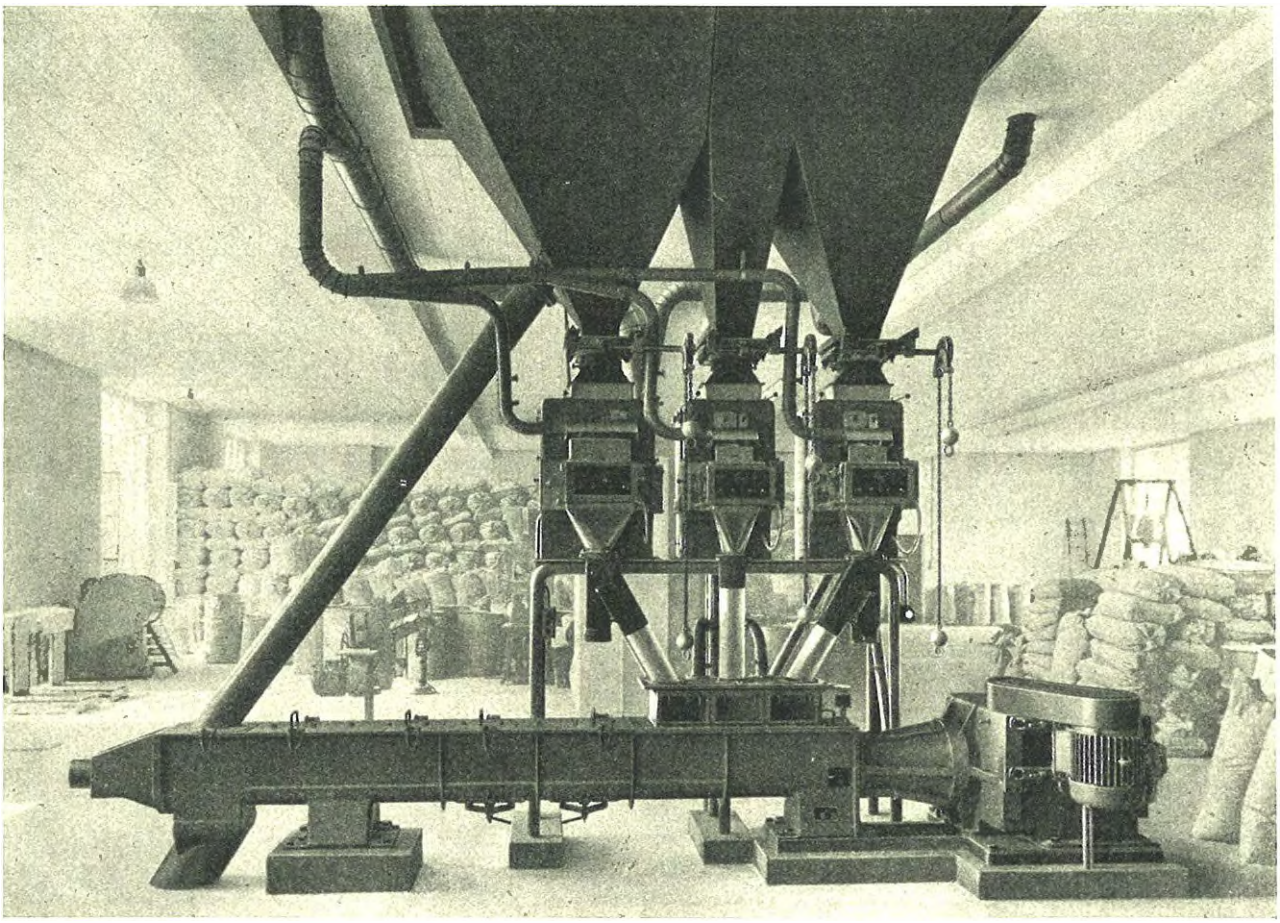


Abb. 1. «BUSS»-Ko-Mischer mit automatischer Dosieranlage für drei Komponenten

Zukunftsaufgaben

Die verschiedenen Neukonstruktionen in der Misch- und Knettechnik, besonders die kontinuierlich arbeitenden Maschinen, haben dem Chemiker erstmals ein Werkzeug in die Hand gegeben, Reaktionsprozesse in hoher Konzentration mit pastenförmigen Massen durchzuführen, die bisher in der flüssigen Phase durchgeführt werden mußten (Abb. 5). Es zeigt sich, daß neben dem eigentlichen Werkzeug auch die Nebeneinrichtungen, wie Dosierung und Regelung, für die Durchführung dieser Prozesse von großer Wichtigkeit sind. Es ist heute bereits zu ersehen, daß nach der guten Bewährung des «BUSS»-Ko-Kneters in einzelnen Reaktionsprozessen das Schwergewicht für die Anwendung dieses wirtschaftlichen, kontinuierlichen Arbeitsprinzips sich auf die entsprechende Entwicklung der zugehörigen Dosier- und Regelgeräte verschoben hat. Die Geräte sind im einzelnen auf dem Markt erhältlich. Ihre zweckmäßige Kombination muß jedoch von Fall zu Fall abgeklärt werden.

Das Eindringen der Kneter und Mischer in das Gebiet der Zerkleinerungstechnik ist in stetem Wachsen begriffen. So einfach das Prinzip an sich ist, so schwierig ist es in manchen Fällen, das geeignete Bindemittel zu finden, um in einer möglichst zähen Phase, d. h. mit hoher innerer Reibung, einen möglichst großen Zerkleinerungseffekt zu erzielen.

Die bei verschiedenen Firmen mit ein- und demselben Produkt erzielten Qualitätsunterschiede zeigen klar, daß auch hier die Industrie noch große Möglichkeiten hat, sich der neuen Arbeitsweise anzupassen und die bereits gegenüber dem bisherigen Arbeitsprinzip erzielten günstigeren Resultate weiter zu verbessern.

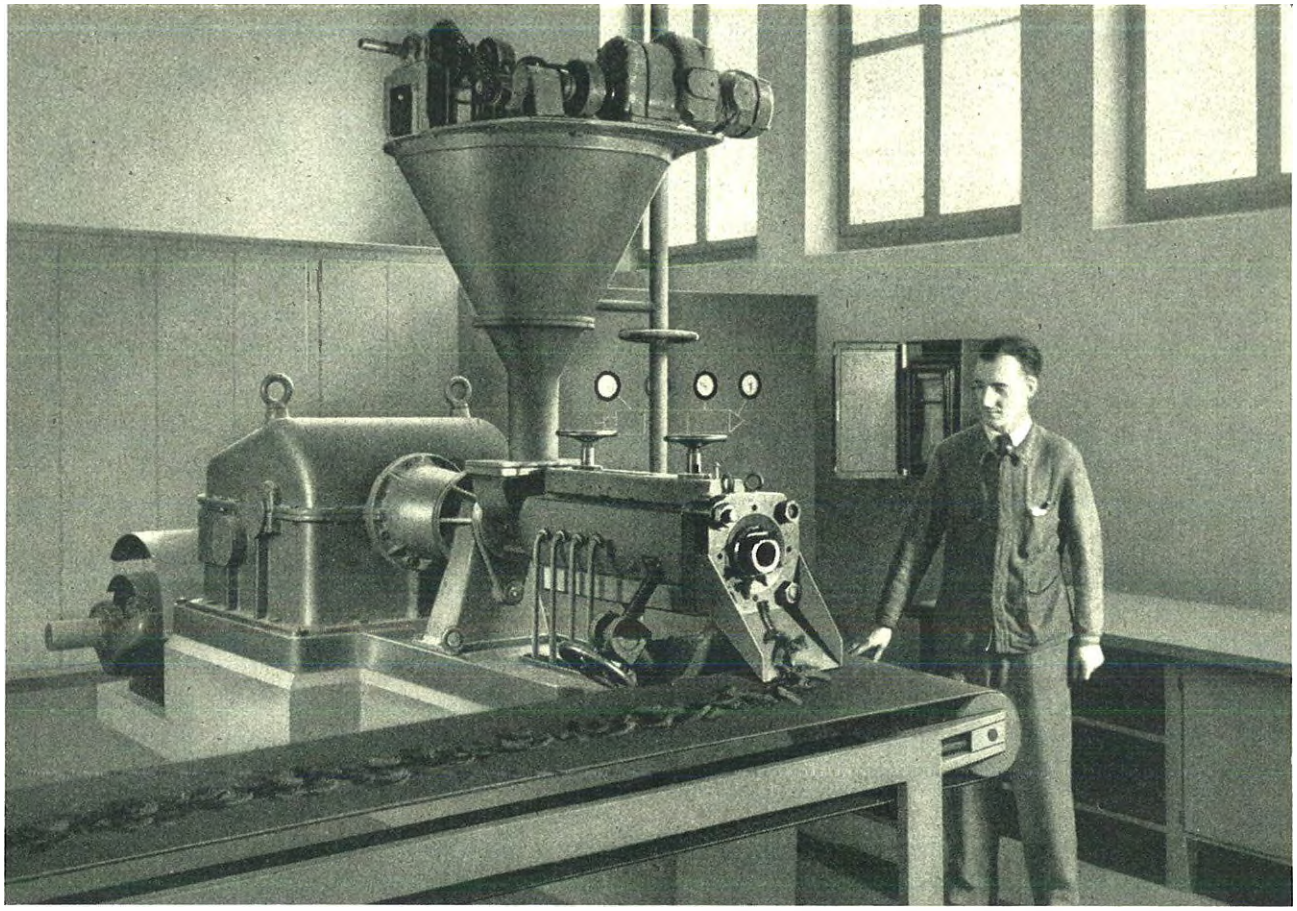


Abb. 5. Verarbeitung von Phenoplastmaterial und Farbpigmenten auf «BUSS»-Ko-Kneter, Type PR 140

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. BURRI, dipl. chem., Mühlematttstraße 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, Telephon (051) 32 90 69

Beitrittsanmeldungen und Adressenänderungen sind an die Geschäftsstelle zu richten. Jahresbeitrag Fr. 25.–, Studenten Fr. 15.–, Firmenmitglieder Fr. 100.–, Chimia inbegriffen.

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. 25.—, étudiants fr. 15.—, 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

Die zuständigen Standeskommissionen der Schweizerischen Chemiker-Kammer haben die Eintragung folgender Bewerber in das Schweizerische Chemiker-Register beschlossen:

Verzeichnis der Hochschulchemiker
und ihnen gleichgestellter Chemiker

Dr. Hermann Buri, Duboisgut, Kirchberg BE
Dr. André Ganguin, Le Day VS
Dr. Richard Grand, Frohbergstraße 3, St. Gallen
Dr. Jean-Pierre Leber, 31 bis, Avenue de Miremont, Genève

Verzeichnis der Technikumschemiker
und ihnen gleichgestellter Chemiker

Adolphe Ancel, dipl. Chem., Frommgutweg 2, Burgdorf
Kurt Berger, dipl. Chem., Domat/Ems
Fritz Hächler, dipl. Chem., Villmergerstraße 1517, Wohlen
Franz Matouschek, dipl. Chem., Villeneuve

Diese Eintragungen erwachsen in Rechtskraft, sofern nicht binnen dreißig Tagen seit der vorliegenden Publikation eine begründete schriftliche Einsprache bei der Geschäftsstelle erfolgt.

Rapport du Président de la Chambre suisse des Chimistes

Au cours de l'année 1953, la Chambre suisse des Chimistes s'est réunie deux fois en Assemblée plénière, la Commission spéciale pour l'étude d'un projet de Règlement concernant le Registre suisse des Chimistes s'est réunie une fois à Zurich et le «Bureau» de la Chambre suisse des Chimistes a tenu également une séance à Zurich.

Le 7 mars 1953 la Chambre plénière a mis tout d'abord au point les propositions de «décision de principe» à soumettre à l'Assemblée générale de l'A.S.C. du 22 mars 1953 concernant la création d'un Registre suisse des Chimistes. Ensuite elle a étudié, en première lecture, les projets de Règlement concernant ce Registre ; projets issus des travaux préliminaires, très utiles, de notre juriste M. E. A. DÜNKELBERG et des études en 1951 et 1952 des Commissions professionnelles pour chimistes universitaires et chimistes techniciens. Elle a enfin désigné une Commission spéciale chargée de mettre au point les projets de Règlement pour le cas où l'Assemblée générale de l'A.S.C. accepterait la création du dit Registre.

Le 22 mars 1953, à Zurich, l'Assemblée générale de l'A.S.C. a accepté, à l'unanimité moins une abstention, les propositions de principe de la Chambre suisse des Chimistes et en conséquence *a décidé la création d'un Registre suisse des Chimistes*, subdivisé en un Registre pour Chimistes universitaires et de même formation, et un Registre pour Chimistes techniciens et de même formation. L'établissement et la conduite du Registre suisse des Chimistes ont été confiés à la Chambre suisse des Chimistes. Ces décisions de l'Assemblée générale de l'A.S.C. ont été publiées dans le Chimia du 15 avril 1953.

Le 13 juin 1953 s'est réunie à Zurich la Commission spéciale chargée de pousser l'étude du Règlement du Registre.

Le 12 septembre 1953, dans une séance plénière, la Chambre suisse des Chimistes, après une longue étude, a définitivement accepté le Règlement du Registre suisse des Chimistes ainsi que son formulaire de demande d'inscription.

Le 21 novembre 1953 s'est réuni, à Zurich, le «Bureau» de la Chambre suisse des Chimistes pour mettre au point les détails pratiques de la mise en route du Registre dont l'ouverture a été prévue pour le début de janvier 1954. A la suite de cette réunion nous avons fait imprimer 3000 exemplaires du Règlement, des demandes d'inscription, des formulaires de compte de chèques postaux spéciaux, en allemand, et 800 exemplaires des deux premiers documents en français, dans le but, entre autres, de les joindre dans les Chimia du 15 janvier 1954 où sera communiquée officiellement l'ouverture du Registre.

Le «Bureau» a décidé de soumettre à une prochaine Assemblée plénière de la Chambre la question des personnalités à inscrire d'office comme membres honoraires du Registre.

Le Comité de l'A.S.C. et le «Bureau» de la Chambre suisse des Chimistes ont encore plusieurs projets à l'étude, mais ils ont pensé que pour l'instant il fallait concentrer nos efforts sur le Registre suisse des Chimistes en tenant compte des remarques et désidérata que nous avons reçus et pourrons encore recevoir à cet égard. En ce qui concerne les candidats du groupe B (universitaires et techniciens) et tout spécialement en ce qui concerne les cas exceptionnels de passage du Registre des Chimistes techniciens au Registre des Chimistes universitaires, un certain nombre de ces remarques nous ont montré que nous devrons être *très prudents et sévères*. Dès que le Registre sera suffisamment mis au point et lancé, nous apporterons des suggestions pour de nouveaux efforts en faveur de notre branche et de la défense professionnelle des Chimistes.

En terminant ce bref rapport il me reste l'agréable devoir de remercier très sincèrement les deux Présidents des Commissions professionnelles pour Chimistes universitaires et techniciens, M. le Professeur R. SIGNER et M. W. EDINGER. Mes remerciements vont également à notre juriste M. E. A. DÜNKELBERG pour toute la peine qu'il a prise et la conscience avec laquelle il a établi, sous la forme juridique voulue, les nombreux projets qui ont servi de base aux décisions de la Chambre et de l'A.S.C.

Enfin, un sincère merci également à tous les membres de la Chambre suisse des Chimistes et du Comité de l'A.S.C. pour leur précieuse collaboration. Dr A. FERRERO, président

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Experimental Inorganic Chemistry. Von R. E. DODD und P. L. ROBINSON. XII + 424 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1954. Gebunden 42 s. – Da in englischer Sprache angeblich ein Werk fehlt, das in einem einzigen Band eine Übersicht über die allgemeinen experimentellen Methoden der anorganischen Chemie gibt, haben sich die Autoren als Ziel gesetzt, diese Lücke zu füllen, die von denjenigen, die auf anorganischem Gebiet zu forschen beginnen, besonders empfunden wird. Im ersten Teil des vorliegenden Buches wird eine «anorganische Experimentierkunst» – so könnte das Buch auf Deutsch heißen – angegeben, die folgende Gebiete umfaßt: grundlegende Operationen der Chemie, Experimentieren mit Gasen, Vakuumtechnik, Bestimmung von physikalischen Eigenschaften, Kolloide und disperse Systeme. Der zweite Teil beschreibt die Darstellung und die Reinigung von Gasen, flüchtigen Verbindungen, Säuren, Basen und Lösungsmitteln. Von vielen dieser Verbindungen werden wertvolle und zeitgemäße physikalische Eigenschaften angegeben. Der Rezensent hätte noch ein Kapitel über einfache, doppelte und komplexe Salze begrüßt. Daß in einem so kurz gefaßten Werk einige Methoden nicht so eingehend behandelt werden, daß das Experimentieren ohne weiteres möglich wird, ist ohnehin verständlich; eine reiche und zeitgemäße Bibliographie schafft hiefür einen wertvollen Ausgleich. E. GIOVANNINI

Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. Von S. SIGGIA. 2. Auflage. X + 227 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 5.00. – Während der letzten Jahre hat sich in der organischen Analytik eine Richtung herausgebildet, die die quantitative Bestimmung organischer Substanzen auf Grund von Reaktionen ihrer funktionellen Gruppen zum Gegenstand hat. So lassen sich z. B. Alkohole anhand ihrer Reaktion mit Essigsäureanhydrid, Carbonylverbindungen durch ihre Umsetzung mit Hydroxylamin usf. bestimmen. Die dadurch erreichte Spezifität der Methode erlaubt in vielen Fällen auch eine quantitative Analyse von Gemischen (Aldehyde, Ketone; Alkohole, Ester u.a.m.). Umgekehrt können damit in reinen Stoffen noch unbekannter Struktur Natur und Anzahl von funktionellen Gruppen festgelegt werden. Diese Analytik wird namentlich für Industrielaboratorien immer wichtiger, und es nimmt daher nicht Wunder, daß ihr bereits mehrere Bücher gewidmet worden sind. – In der vorliegenden erweiterten Neuauflage der Monographie von SIGGIA werden ausgewählte, allgemein anwendbare chemische Analysenverfahren dieses Gebietes gebracht. Unter Heranziehung apparativ einfacher Hilfsmittel wird das Resultat titrimetrisch oder gravimetrisch ermittelt. Physikalische Methoden werden nur gestreift. Es kam dem Autor also nicht darauf an, eine umfassende Übersicht über das Gebiet zu geben; in der Tat fand ausschließlich die amerikanische Literatur Berücksichtigung. Die beschriebenen Verfahren sind ausprobiert und zum Teil vom Verfasser neu entwickelt oder verbessert worden. Die Vorschriften sind so ausführlich, daß sich ein Eingehen auf die Originalliteratur erübrigt. Stets werden aber erreichbare Genauigkeit, Anwendungsbereich und Fehlerquellen diskutiert. Die Vorschriften gelten zwar für den Makromaßstab, sie lassen sich aber zum großen Teil ohne Schwierigkeiten auf den Mikromaßstab übertragen. Dem speziellen Teil folgen kurze Kapitel über Trennung von Gemischen, Behandlung von Mehr-Komponenten-Systemen, über geeignete physikalische Methoden und über Hinweise, die zur Ausarbeitung neuer Methoden nützlich sind. Das gut ausgestattete Werk schließt mit einem Sachregister. – Das Buch von SIGGIA wird nicht nur dem Analytiker als Sammlung von Analysenvorschriften, sondern auch dem Studenten als Einführung in die quantitative organische Analyse von Nutzen sein.
H. SCHMID

Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. 4. Auflage. Von R. WEHRICH/A. WINKEL. VIII + 223 Seiten. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1954. Geheftet DM 29.50, gebunden DM 32.–. – Dieses Buch, das von Professor WINKEL neu bearbeitet wurde, erscheint in seiner vierten Auflage. Es beschränkt sich auf den wichtigsten Teil der chemischen Untersuchungen auf dem Gebiet der Stahlerzeugung und -bearbeitung. Der Umfang des Buches ist erhalten geblieben; es ist in elf Abschnitte unterteilt, wobei der erste Abschnitt der Probenahme gewidmet ist. In den einzelnen Abschnitten werden neben den erprobten älteren gewichtsanalytischen und maßanalytischen Verfahren auch die neueren chemisch-physikalischen Methoden gewürdigt. Sie sind im Gegensatz zu den früheren Auflagen in eigene Abschnitte zusammengefaßt. Dadurch konnte auf das Grundsätzliche und die Eigenart dieser Methoden näher eingegangen werden. Im allgemeinen kann mit diesen Methoden ohne Einbuße an Genauigkeit schneller gearbeitet werden. Durch Anwendung eines Ziffernsystems ist die Auffindung von Verfahren, Vorschriften usw. erleichtert worden. Der Abschnitt «Mikroanalyse» enthält neben grundsätzlichen Bemerkungen über die Mikroanalyse wertvolle Spezialanalysenvorschriften. Begreiflicherweise konnte der Abschnitt Emissionsspektralanalyse nicht eingehend behandelt werden; der Verfasser beschränkt sich auf den Hinweis auf die Fachliteratur. Es dürfte vielleicht hervorgehoben werden, daß die Spektralanalyse für mikrochemische Lokalanalysen und qualitative Untersuchungen von Stahl und Stahlschrott den großen Vorteil der Einfachheit und Schnelligkeit bietet. Das vorliegende Buch, dessen Verfahren erprobte Arbeitsweisen eines Hüttenlaboratoriums sind, berücksichtigt andererseits die vom Chemikerfachausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute und die vom Chemikerausschuß der Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute empfohlenen Verfahren weitgehend. Dem Chemiker und Laboranten von Hütten- und Metall-Laboratorien kann das Buch als wertvolles Handbuch fürs Laboratorium bestens empfohlen werden. P. URECH

Methoden der organischen Chemie, Band II: *Analytische Methoden* (Houben-Weyl). Herausgegeben von E. MÜLLER. XXII + 1070 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1953. Gebunden DM 139.–. – Der kürzlich erschienene zweite Band des neuen «Houben-Weyl» ist ausschließlich den quantitativen und qualitativen Methoden der organischen Chemie gewidmet. Im ersten, etwa ein Viertel des Buchumfanges ausmachenden Teil werden für die Nachweismethoden und quantitativen Makro-, Halbmikro- und Mikrobestimmungsverfahren der organischen Elemente so klare und ausführliche Angaben und Vorschriften gegeben, daß sie vielfach vom Analytiker direkt verwendet werden können. Den hier fehlenden, für die organische Tracer-Chemie entwickelten Spezialmethoden ist offenbar Platz in einem späteren Band vorbehalten. – Das nächste Kapitel gibt auf etwa 460 Seiten die Analytik der wichtigsten funktionellen Gruppen, wie Hydroxyl-, Äther-, Carbonyl-, Carboxyl-, Stickstoff-, Schwefelgruppierungen usw., und organischen Verbindungsklassen wieder. Eine kritische und moderne Zusammenfassung dieses Gebietes in deutscher Sprache fehlte bisher, obwohl es immer mehr an Bedeutung gewinnt. Die diesbezügliche Literatur ist bekanntlich sehr verstreut, und es bedarf oft erst eines ausgedehnten, zeitraubenden Literaturstudiums, um eine qualitative oder quantitative Nachweismethode zu finden oder von mehreren Methoden die geeignete auszuwählen. Das Kapitel im neuen «Houben-Weyl» nimmt dem Chemiker diese Arbeit, was die chemischen Methoden anbelangt – spektrometrische sind nicht aufgeführt –, zum allergrößten Teil ab. Als Illustrationsbeispiel sei willkürlich die Analytik von SH-, –S–S- und –C=S-Gruppierungen herausgegriffen: Man findet dafür acht qualitative Nachweise (meistens Farbreaktionen) und zehn quantitative Methoden. Der Text ist, wie schon beim ersten Kapitel, so ausführlich, daß sich ein Nachschlagen der Originalarbeiten erübrigt. Im zweiten Teil des Buches sind fünf Kapitel über gasanalytische Methoden, die Bestimmung der Schmelz- und Siedepunkte, die thermische Analyse von Molekelverbindungen, die chromatographische Analysenverfahren (Adsorptions-, Ionenaustausch- und Verteilungschromatographie inklusive Papierelektrophorese) und über die Analyse von Lösungsmittelgemischen enthalten. Das Buch schließt mit einem Namen- und ausreichenden Sachregister. – Der gute Eindruck, den schon der erste Band des neuen «Houben-Weyl» hinterlassen hat, wird durch den zweiten eher noch vertieft. Die zahlreichen, aus Hochschule und Industrie stammenden Mitarbeiter haben die einzelnen Kapitel klar und verständlich geschrieben und sich bemüht, auch den Anwendungsbereich und Grenzen der einzelnen Methoden anzugeben. Die Literatur ist bis 1952 berücksichtigt. Einige Lücken – bei den Ketonen z. B. bleibt die Hypojodid-Reaktion und bei der Besprechung der Mikrohydrierung die bewährte BRETTSCHNEIDER-CLAUSON-KAAS'sche Apparatur unerwähnt – sollten aber in einem kommenden Ergänzungsband geschlossen werden. Der Verlag hat das Werk wiederum solid und ausgezeichnet ausgestattet. Es sollte in keinem organisch-chemischen Laboratorium von Hochschule und Industrie fehlen. H. SCHMID

Glutaminsäure. Von E. KERGL, K. KOEBKE und H. HAURY. 128 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1954. Kartoniert DM 12.80. – Obwohl das vorliegende Büchlein von einem Mediziner und zwei Chemikern verfaßt wurde, erfährt man recht wenig über die Chemie, die physikalisch-chemischen Eigenschaften, die Gewinnung und technische Verwendung der Glutaminsäure. Etwas mehr wird vom Vorkommen und der Rolle dieser Aminosäure im Stoffwechsel berichtet. Im wesentlichen wird eine fleißige Literaturübersicht über die klinische Wirkung, die zuerst 1943 von PRICE und WAELSCH beschrieben wurde, geboten. Trotz der zahlreichen therapeutischen Erfahrungen ist es schwierig, sich über die Behandlungsmöglichkeit von Schwachsinn und anderen Krankheiten mit Glutaminsäure ein Urteil zu bilden. Sehr oft wurde ein signifikanter Anstieg der motorischen und psychischen Aktivität und weniger eine globale Hebung des Intelligenzniveaus festgestellt. Überzeugende Argumente für einen Zusammenhang zwischen der therapeutischen Wirkung der Glutaminsäure und ihrer physiologischen Bedeutung konnten bisher nicht erbracht werden. Freie Glutaminsäure ist wirksamer als in Eiweißen gebundene. Die Glutaminsäure ist wenig toxisch; meist werden einige Gramm pro Tag für therapeutische Zwecke empfohlen. Auch bei normalen Personen sind durch Glutaminsäure Leistungssteigerungen erzielbar; dies zeigen z. B. Versuche an Examenskandidaten und Dozenten. Vielleicht wären bei Glutaminsäurekonsum der Forscher nicht 538 Publikationen nötig gewesen, um so wenig Gesichertes über die Glutaminsäuretherapie zu erfahren. H. DEUEL

Kurzes Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. Auch zum Gebrauch für Mediziner. Von K. BODENDORF. Vierte, verbesserte Auflage. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1954. Gebunden DM 31.50. – Wenn wir die pharmazeutische Chemie als jenen Spezialzweig der angewandten Chemie auffassen, der uns die physikalisch-chemischen und chemischen Kenntnisse der Reinsubstanzen zu vermitteln hat, welche wir für ihre Bereitung, Identitäts- und Reinheitsprüfung, Gehaltsbestimmung und ihre sachgemäße Verarbeitung in Arzneiformen benötigen, dann erfüllt nur ein kleiner Teil der bekannten Lehrbücher der pharmazeutischen Chemie ihre Aufgabe. Wie das vorliegende Werk, handelt es sich bei diesen meistens um an sich recht wertvollen Bearbeitungen, die als «Allgemeine Chemie für Pharmazeuten» bezeichnet werden müssen. Sie umschreiben wohl jene chemischen Kenntnisse, die sich der Pharmaziestudierende im propädeutischen Studienteil aneignet. Die speziell pharmazeutische Seite kommt bei diesen aber kaum zum Ausdruck. Sie beschränkt sich meistens nur auf die gelegentliche Nennung wichtiger chemischer Arzneistoffe. Auch im vorliegenden Lehrbuch vermissen wir die allgemeine und spezielle Behandlung der spezifisch fachwissenschaftlichen Gesichtspunkte der pharmazeutischen Chemie (physikalisch-chemische Eigenschaften, chemische Reaktionsfähigkeit mit Bezug auf ihren Nachweis und auf die Haltbarkeit als Einzelstoff und in Stoffgemischen sowie ihre Verarbeitung zu gebrauchsfertigen Arzneiformen usw.). *Als kurzes Lehrbuch der allgemeinen Chemie für Pharmazeuten*, wie das vorliegende Werk richtigerweise zu bezeichnen wäre, verdient die Bearbeitung Anerkennung und Berücksichtigung; die klare, einfache und das Wesentliche herausschälende Darstellung der allgemeinen Grundlagen läßt das Werk als geeignetes Repetitorium empfehlen für den Eintritt in den fachwissenschaftlichen Studienteil der pharmazeutischen Ausbildung. J. BÜCHI

The Harvey Lectures, Series XLVIII. IX + 273 Seiten. Academic Press, Inc., New York 1954. Gebunden $ 7.50. – Der Band 48 der *Harvey Lectures* enthält Beiträge von BONNER (Pflanzenhormone), HORSFALL jr. (Virusinfektionen), BLOCH (Biosynthese des Cholesterins), WARKANY (Ernährungsschäden), COMROE jr. (Lungenfunktion), CORI (Glykogen), PITTS (Alkalireserve), LYNEN (Coenzym-A). Den Biochemiker interessieren vor allem die Abhandlungen von BLOCH, CORI und LYNEN. Nach den Angaben von BLOCH stellt die aktivierte Essigsäure das erste Ausgangsmaterial für die Cholesterinsynthese dar. Das aktive Acetat geht in Acetessigsäure, diese wiederum in Aceton über. Aceton und aktivierte Essigsäure ergeben ein noch hypothetisches Skelett von 5 C-Atomen, aus dem das Cholesterinmolekül aufgebaut wird. Einen vergleichbaren Verlauf nimmt die Bildung von Squalen, das im Tierkörper in Cholesterin umgewandelt wird. Squalen erwies sich als ein körpereigener Stoff. – CORI schildert den Weg des Auf- und Abbaues des Glykogens. Die erste Stufe bildet die Entstehung von Glucose-6-Phosphat unter Mithilfe von Adenosintriphosphorsäure. Durch die Phosphoglucomutase wird Glucose-6-Phosphat in Glucose-1-Phosphat umgewandelt. Als Coenzym wirkt hier Glucose-1-6-Diphosphat, welches einen Phosphorsäurerest an die Stellung 1 des Glucose-6-Phosphats abgibt und demselben zugleich die Phosphorsäure von der Stellung 6 wegnimmt. Auf diese Weise wird das Glucose-1-6-Diphosphat wieder regeneriert. Bei den weiteren Umbildungen wirken zwei Fermente mit: die Phosphorylase und die Amylo-(1,4→1,6)trans-glucosidase, das Enzym der Glykogenverzweigung. Sobald die Phosphorylase acht Moleküle Glucose-1-Phosphat miteinander verkettet hat, kommt es zu einer Abzweigung durch Auftauchen einer 1,6-Bindung. Durch periodische Wiederholung dieser Reaktion gelangt man zu den stark verzweigten Glykogentypen. Am Glykogenabbau sind ebenfalls vier Fermente beteiligt: zwei der früheren Reaktion (Phosphorylase und Phosphoglucomutase) und zwei neue: Amylo-1,6-glucosidase (entzweigendes Enzym) und Glucose-6-Phosphatase, welche in ganz spezifischer Weise die Glucose-6-Phosphorsäure in Glucose (Blutzucker) und Phosphat umwandelt. Den einzelnen Formen der Glykogenspeicherungskrankheit liegen fermentative Störungen auf den geschilderten Wegen zugrunde. – LYNEN berichtet über die Rolle des Coenzyms A im Fettstoffwechsel. Das Coenzym A ist aus Adenin-Ribose-Pyrophosphorsäure, Pantothensäure und Thioäthanolamin aufgebaut. Die phosphorylierte Ribose ist mit dem Adenin und der Pyrophosphorsäure, letztere mit dem endständigen Hydroxyl der Pantothensäure und die Carboxylgruppe derselben polypeptidartig mit dem Thioäthanolamin vereinigt. Die freie SH-Gruppe des Thioäthanolamins verbindet sich esterartig mit der Essigsäure und liefert die sogenannte «aktivierte Essigsäure», die Stammsubstanz für die Bildung der Acetessigsäure, der Fettsäureanteile des Fettes und der Steroide. Es ist auch diese Form, welche die Essigsäure in den Kreislauf der Umsetzung der Citronensäure einfügt und die Oxydation zu CO_2 und H_2O ermöglicht. Das Acetyl-Coenzym A darf als ein allgemeiner Acetyldonator und als ein Acetylaustauschfermnent betrachtet werden. Durch die Bindung an das Coenzym A erfährt die Essigsäure eine Reaktionssteigerung, welche mit der Aktivierung der Hexose durch die Phosphorsäure vergleichbar ist. – Wie seine Vorläufer, bildet Band 48 der *Harvey Lectures* eine Quelle neuer Erkenntnisse. I. ABELIN

Die zentralnervösen Wirkungen von Heilmitteln. Von E. ROTHLIN. 39 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954. Geheftet DM 2.40. – Im Rahmen eines akademischen Vortrages umschreibt E. ROTHLIN in allgemeinen Zügen Bau und Funktion des zentralen Nervensystems und die chemischen Mittel, welche den einen oder anderen Teil des Gehirns bzw. Rückenmarks beeinflussen. Ausführlicher werden unter Berücksichtigung der neuesten Erfahrungen die Narkotika, Schlafmittel u. a. besprochen und deren Nutzen und Schaden abgewogen. Da die Darstellung allgemeinverständlich gehalten ist, wird ihr auch der Nichtmediziner folgen können. I. ABELIN

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

A New Periodic Table of the Elements. Von S. I. TOMKEIEFF. 32 Seiten. Chapman & Hall, London 1954. Geheftet 10 s.

Instrumental Analysis. Von J. H. HARLEY und S. E. WIBERLEY. VII + 440 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 6.50.

Organic Peroxides. Von A. V. TOBOLSKY und R. B. MESRODIAN. X + 197 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 5.75.

Entwicklung und Chemie der Heilmittel. Von J. KLOSA. Band I: Pharmazeutika der Pflanzenwelt. 372 Seiten. Band II: Vitamine, Hormone, Enzyme und Eiweiß-Stoffe. 356 Seiten. Band III: Synthetische Pharmazeutika. 333 Seiten. Gebunden je DM 15.–. Verlag Technik, Berlin 1952.

Antibiotika. Von J. KLOSA. 332 Seiten. Verlag Technik, Berlin 1952. Gebunden DM 14.–.

Photometrische Metall- und Wasser-Analysen. Von M. ZIMMERMANN. 80 Blatt in Ringbuchdecke. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1954. DM 25.50.

Methods of Biochemical Analysis, Vol. 1. Von D. GLICK. X + 521 Seiten. Verlag Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 9.50.

A French-English Dictionary for Chemists. Von A. M. PATTERSON. XIV + 476 Seiten. Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 6.50.

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu gestaltete Auflage. Herausgegeben von W. FOERST. 3. Band: XI + 851 Seiten. 4. Band: XI + 842 Seiten. Gebunden je DM 108.–.

Vapor Pressure of Organic Compounds. Von T.E. JORDAN. IX + 266 Seiten, 166 Tafeln. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 14.50.

Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage. Von H. HARTMANN. VII + 357 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1954. Broschiert DM 46.80, gebunden DM 49.80.

Das Glas im chemischen Laboratorium. 2. Auflage. Von F. FRIEDRICHS. VIII + 144 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1954. Gebunden DM 16.50.

Methoden der organischen Chemie. 4. Auflage. Band VII, Teil 1: *Sauerstoffverbindungen II.* Herausgegeben von E. MÜLLER. XXII + 556 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954. Gebunden DM 82.–.

Handbuch der internationalen Kautschukindustrie. 614 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH., Zürich 1954.

Anorganische Chemie. 8. Auflage. Von W. KLEMM. Band 37 der Sammlung Göschen. Verlag de Gruyter, Berlin 1954. Broschiert DM 4.80.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Es ist an dieser Stelle wiederholt darauf hingewiesen worden, daß eines der wichtigsten Außenhandelsprobleme, mit denen sich unsere Behörden zu befassen haben, in der Regelung der Beziehungen unseres Landes zur Europäischen Zahlungsunion liegt.

Die Schweiz gehört zu den traditionellen Gläubigerländern der EPU. Im Rahmen des multilateralen Rechnungsverkehrs dieser Institution erhält sie nur für einen Teil ihrer Ansprüche Gold- oder Dollarzahlungen. Für den größeren Teil, nämlich 60%, muß sie gemäß dem Abkommen über die Union Kredit gewähren. Dieser erreichte bis Ende letzten Jahres 798 Millionen Franken. Mit anderen Gläubigerländern hat die Schweiz schon wiederholt eine Änderung des EPU-Abkommens in dem Sinne verlangt, daß die Schuldnerstaaten in größerem Umfange zu Gold- oder Dollarleistungen verpflichtet werden. Über dieses Begehren wird in Paris seit längerer Zeit verhandelt, ohne daß es bisher gelungen wäre, die verschiedenartigen Interessen der Gläubiger- und Schuldnerländer auf einen Nenner zu bringen.

Die Schweiz hat aber auch außerhalb der Diskussionen um die Revision des Vertragswerkes einen Weg gesucht und gefunden, um wenigstens vorübergehend ein namhaftes Anwachsen der Kredite zu verhindern. Dies geschieht dadurch, daß von schweizerischen Banken an Mitgliedstaaten der EPU Anleihen gewährt werden, und zwar erfolgt der Transfer von der Schweiz nach den betreffenden Ländern unter Beanspruchung des Mechanismus der Zahlungsunion, was zu einer Senkung unserer Guthaben bei der EPU führt. Diese Senkung ist allerdings nur vorübergehend, weil die Zinsen und Rückzahlungen nach den Vereinbarungen über die meisten dieser Transaktionen auf gleichem Wege rücktransferiert werden müssen.

Kürzlich wurde nun bei der Gewährung eines Anleihens durch eine schweizerische Bankengruppe an Italien eine andere Lösung vereinbart. Darnach erfolgt der Transfer des Kreditbetrages, der sich auf 100 Millionen Franken beläuft, über die Zahlungsunion. Die Zinsen und Tilgungsraten aber werden von Italien an die Schweiz außerhalb der EPU in Gold geleistet. Auf diese Weise bewirkt der Italien zur Verfügung gestellte Betrag eine effektive Entlastung unseres EPU-Saldos, der nicht binnen einer bestimmten Zeit durch den Rücktransfer wieder ausgeglichen wird. Anderseits hat dieser Kredit eine Erleichterung der italienischen Schuldnerposition in der EPU zur Folge, welche nicht überschattet wird durch das Problem der Rückzahlung.

Die hier skizzierte Regelung ist nicht nur von finanzpolitischem, sondern ganz besonders auch von handelspolitischem Interesse, erlaubt sie doch unserem südlichen Nachbarland, die fast vollständige Liberalisierung der Wareneinfuhr aufrechtzuerhalten, was gerade auch für die schweizerische chemische Industrie von Bedeutung ist.

Die zunehmende Stabilisierung der europäischen Wirtschaftsverhältnisse hat unter anderem dazu geführt, daß die Wirtschaftsabkommen mit den verschiedenen Staaten weniger häufig überprüft und revidiert werden müssen. Während noch bis vor kurzem mit zahlreichen Handelspartnern wegen der damals ständig ändernden Verhältnisse alle paar Monate Besprechungen notwendig waren, können heute die Verhandlungen in wesentlich größeren Zeitabständen stattfinden. Dies führt zu einer gewissen Entlastung unserer handelspolitischen Dienste, was z. B. darin seinen Ausdruck findet, daß in der Berichtsperiode keine der schweizerischen Verhandlungsdelegationen aufgeboten werden mußte.

Zu erwähnen ist aber, daß durch Notenaustausch das finnisch-schweizerische Abkommen vom 18. Oktober 1952 bis zum 31. Mai 1954 verlängert worden ist. Die bisherigen Kontingente erfahren keine Veränderung. Da jedoch die Preise Finnlands gegenüber denjenigen seiner Konkurrenten immer noch übersetzt sind, müssen die finnischen Waren durch Prämien, die der schweizerische Exporteur zu entrichten hat, verbilligt werden. Nur auf diese Weise ist eine Steigerung der finnischen Lieferungen nach der Schweiz und damit eine Verbesserung der Clearingalimentierung möglich.

Mit Kuba wurde ein Abkommen über die Meistbegünstigung in Zollfragen abgeschlossen. Nach diesem Vertrag, der vorläufig für drei Jahre gilt, werden die Zollvergünstigungen, die Kuba den GATT-Ländern gewährt, auch auf die Schweiz angewendet.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Informations Informationen Notizie

Photographisches Institut ETH Zürich

Im «Photographischen Kolloquium» (Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25, jeweils um 17.15 Uhr) werden folgende Themen behandelt: *Donnerstag, 6. Mai 1954:* Dr. W. EICHLER (Agfa Photofabrik, Leverkusen), 1. *Haltbarkeit von photographisch hergestellten Dokumenten.* 2. *Gefährdung der Herstellung und Verwendung photographischer Materialien durch radioaktive Isotope.* – *Donnerstag, 20. Mai 1954:* P.-D. Dr. H. WENZL (Luzern), *Papier als Träger photographischer Schichten.* – *Donnerstag, 3. Juni 1954:* Dr. ing. H. WEISE (Köln), *Bauformen und Getriebearten kinematographischer Geräte. Donnerstag, 10. Juni 1954:* Dr. H. ZWICKY (Typon AG., Burgdorf), *Probleme der optischen Sensibilisierung photographischer Emulsionen.*

Vierte Tagung der Nobelpreisträger

Für die diesjährige Tagung vom 28. Juni bis 2. Juli in Lindau (Bodensee) sind u. a. folgende zwei Vorträge vorgemerkt: Prof. Dr. T. REICHSTEIN (Basel), *Die wichtigsten Hormone der Nebennierenrinde.* Dr. P. H. MÜLLER (Basel), *Antibiotika, besonders ihre Anwendung im Pflanzenschutz.* Bei Vorliegen des vollständigen Tagungsprogrammes werden wir in der Chimia darauf zurückkommen.

SCHLUSS DES REDAKTIONELLEN TEILS

CHIMIA

Volumen 8 Fasc. 6 1954 Pag. 137–164

Entwicklung der chemischen Formelsprache*

Von Prof. Dr. C. A. GROB
Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

Es sind ungefähr hundert Jahre vergangen, seitdem die heutige, von allen Chemikern der Welt benützte Formelsprache eingeführt wurde. Es erscheint daher angebracht, den Werdegang dieser Symbolik einmal zusammenzufassen, den heutigen Stand festzulegen und auf die Möglichkeiten einer Weiterentwicklung hinzuweisen.

Es ist jedem Chemiker klar, daß die moderne Chemie ohne die Ausdrucksmöglichkeiten durch chemische Formeln undenkbar wäre. Im weiteren ist es kein Zufall, daß die gewaltige Entwicklung der chemischen Industrie bis zur heutigen Prominenz mit dem Aufkommen der modernen Formelsprache zusammenfällt. Die Behauptung ist keinesfalls übertrieben, daß die Leistungsfähigkeit der Chemie sowohl in praktischer wie in theoretischer Hinsicht begrenzt bleibt durch die Ausdrucksmöglichkeiten unserer Formeln. In anderen Worten, je leistungsfähiger die Formeln, um so besser können wir die Zusammensetzung und das Verhalten der stofflichen Welt beschreiben und verstehen.

Man gibt sich in der Regel zu wenig Rechenschaft darüber, welche Schwierigkeiten überwunden werden mußten, bis die chemischen Formeln in ihrer heutigen Form geschaffen waren. Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, mit der Frühzeit der Chemie, welche allgemein als die Epoche der Alchemie bezeichnet wird, zu beginnen. Aus der Gegenüberstellung der Alchemie und der modernen Chemie gewinnt man erst die notwendige Perspektive.

Die Ära der Alchemie erstreckte sich über zweitausend Jahre hinweg und reicht bis nahe an unsere Zeit heran. Noch NEWTON soll sich ernstlich mit alchemischen Studien befaßt haben. Es besteht aber kein Zweifel darüber, daß die Alchemie mit unserer heutigen Wissenschaft wenig Gemeinsames besaß. Verwandt ist nur das Bestreben, herauszufinden, was geschieht, wenn man Stoffe vereint und trennt. Grundverschieden ist die Einstellung des Experimentators. Die frühere Einstellung unterscheidet sich von der heutigen dadurch, daß chemische Vorgänge nicht bloß als solche, sondern gleichzeitig symbolisch betrachtet wurden. Man beobachtete wohl natürliche, äußere Vorgänge. Diese wurden aber automatisch mit religiösen oder philosophischen Vorstellungen verbunden. Dabei wurde keine scharfe Grenze zwischen äußerer Erfahrung und innerem Erleben gezogen. Man war, wie man heute sagt, nicht objektiv. Ferner war die Alchemie weitgehend eine Geheimlehre. Aus diesen Gründen sagen die Schriften der Alchemisten dem geschulten Psychologen mehr als dem heutigen Chemiker.

Bei den Versuchen der Alchemisten wurden aber zahlreiche Kenntnisse gewonnen, welche von der modernen Chemie übernommen worden sind. In diesem Sinne hat sich die moderne Experimentalchemie aus der Alchemie entwickelt. Auch vieles Handwerkliche der chemischen Praxis stammt aus jener Zeit.

Die Alchemie entwickelte, ebenso wie die moderne Chemie, eine Formelsprache. Diese unterscheidet sich von den heutigen Formeln in der Art der Abstraktion und in den wesentlich geringeren Ausdrucksmöglichkeiten. Einen Eindruck der alchemischen Zeichenschrift des Mittelalters vermittelt das folgende Bild (Abb. 1). Die Zeichen stehen an Stelle der wörtlichen Bezeichnung von Stoffen und Laboratoriumsoperationen, wie Destillieren, Kristallisieren usw. Wenn die Entwicklung in diesem Sinne weitergegangen wäre, hätten wir heute über eine halbe Million Formelzeichen. Wir kommen jetzt mit ungefähr hundert Symbolen, der Zahl der Elemente, aus, wobei nur wenige Dutzend häufiger verwendet werden.

Das Wesentliche dieser alten Formelsprache läßt sich folgendermaßen zusammenfassen. Die Zeichen stehen an Stelle geschriebener Worte und geben keine Auskunft über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Stoffe, das Merkmal der heutigen Formeln. Ferner sollten die alchemischen Traktiate nur dem Eingeweihten verständlich sein. Die Formelsprache hat deshalb Züge einer Geheimschrift, wie ja die Alchemie weitgehend eine Geheimlehre war.

Die eben betrachtete Art der Formelsprache hat sich jahrhundertelang erhalten. Es muß auch erwähnt werden, daß die theoretische Basis der Alchemie noch die Elementenlehre des ARISTOTELES war. Diese sah als die vier Grundstoffe Feuer, Luft, Wasser und Erde an und wurde bis zur Neuzeit ohne Kritik hingenommen. Eine Weiterentwicklung der Formelsprache war nur auf Grund einer besseren Einsicht in die Natur der Materie möglich, und diese wiederum konnte erst auf Grund einer anderen Einstellung der Natur gegenüber gewonnen werden. Man mußte sich gewöhnen, zwischen Phantasie und Erfahrung zu unterscheiden. Man mußte auch lernen, präzise Fragen an die Natur zu stellen, d. h. man mußte lernen, richtig zu experimentieren.

* Nach einem Vortrag, gehalten in Basel am 4. Februar 1954.

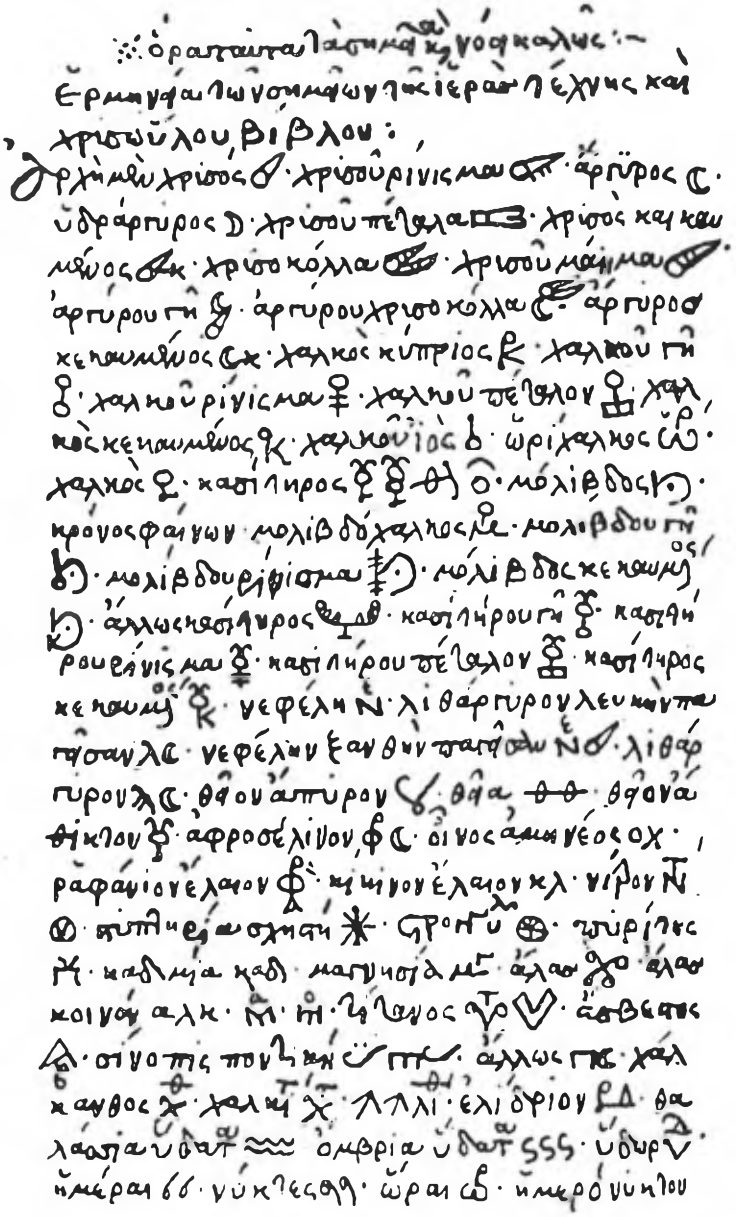


Abb. 1

(Die Klischees der Abb. 1–4 stammen aus H. E. Fierz-David, *Die Entwicklungsgeschichte der Chemie*, Verlag Birkhäuser, Basel)

Als erster hat bekanntlich der Engländer Robert Boyle Ende des 17. Jahrhunderts diese Forderung aufgestellt, indem er das Experiment als Grundlage der Erkenntnis in den Vordergrund stellte. Dieser Forderung ist zuerst der Franzose Lavoisier Ende des 18. Jahrhunderts in ausgeprägter Weise nachgekommen. Lavoisier benutzte als erster die Waage konsequent bei seinen Versuchen und gilt als der Urheber der quantitativen Chemie. Er zeigte unter anderem, daß Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist und daß Luft ein Gasgemisch darstellt. Damit war die alte Elementenlehre des Aristoteles erledigt.

Die neugewonnenen Erkenntnisse hatten bereits zu Lebzeiten Lavoisiers eine Einwirkung auf die Formelsprache. So schlugen zwei Zeitgenossen Lavoisiers, Adet und Hassenfratz, neue Zeichen für einige einfache Stoffe vor (Abb. 2). An diesen Formeln ist folgendes neu. Es wird zum erstenmal zwischen einfachen und zusammengesetzten Stoffen unterschieden. So wird Wasser durch die Zeichen für Wasserstoff und Sauerstoff symbolisiert. Kohlensäure bzw. Kohlendioxyd wird als Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff erkannt; Schwefelsäure als Verbindung von Schwefel und Sauerstoff, was allerdings nicht ganz richtig ist. Calciumphosphat wird als Kombination von Kalkerde, Phosphor und Sauerstoff aufgefaßt.

Diese neue Symbolik ist noch unhandlich und zum Teil unkorrekt, insofern nämlich, als in vielen Fällen die

Zusammensetzung der Verbindungen nicht richtig erkannt worden war. Ferner wird noch kein Versuch gemacht, die quantitative Zusammensetzung der Stoffe in den Formeln zu Ausdruck zu bringen. Immerhin kommen diese Formeln der heutigen Schreibweise beträchtlich näher.

Die weitere Entwicklung wurde durch die Atomtheorie, welche DALTON im Jahre 1804 aufstellte, ausgelöst. DALTON wies nach, daß sich die Elemente nicht in beliebigen Mengen miteinander verbinden, sondern in bestimmten Gewichtsverhältnissen. Er zog aus dieser Tatsache den wichtigen Schluß, daß die Materie aus kleinsten, chemisch nicht weiter zerlegbaren Bausteinen, den Atomen, zusammengesetzt sei. Auf Grund der gefundenen Gewichtsverhältnisse konnte er die sogenannten Atomgewichte ausrechnen. Die Atomgewichte sind relative Zahlen, die DALTON auf das leichteste Element, Wasserstoff, mit dem Grundwert 1 bezog.

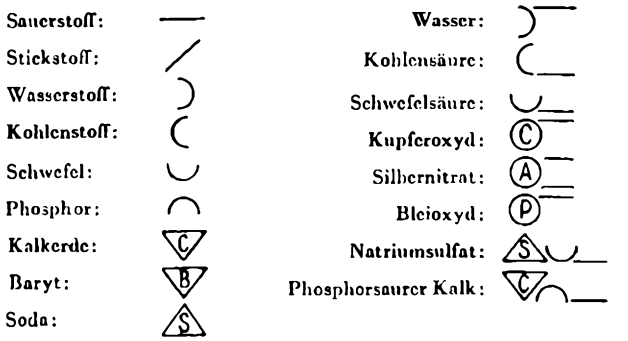


Abb. 2

Diese neuen Einsichten wirkten sich unmittelbar auf die Formelsprache aus. DALTON selbst führte neue Zeichen für die Elemente ein, welche jetzt nicht nur eine Stoffbezeichnung darstellten, sondern ebenfalls das relative Gewicht des Elementes ausdrückten (Abb. 3). Damit kommt zum ersten Male ein quantitativer Aspekt in die Formelsprache. Das Zeichen ⊙ bedeutet jetzt nicht nur «Wasserstoff», sondern eine Gewichtseinheit Wasserstoff. Die meisten Atomgewichte in Abb. 3 sind ziemlich ungenau. Die richtigen Werte stehen in Klammern. DALTON berechnete seine Zahlen unter falschen Voraussetzungen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann. Wasser schrieb er ⊙○, also als Kombination von einem Teil Wasserstoff und sieben Teilen Sauerstoff. In Wirklichkeit ist das Verhältnis 1 : 8. Ungenau sind auch die übrigen Verbindungen.

Die Ideen DALTONS wurden sofort von seinen Zeitgenossen, hauptsächlich aber von BERZELIUS in Schweden, aufgegriffen. Anhand einer großen Zahl sehr sorgfältig ausgeführter Analysen stellte BERZELIUS bedeutend genauere Atomgewichtstabellen auf. Eine solche Tabelle aus dem Jahre 1828 ist in Abb. 4 abgebildet. Auf dieser Tabelle ist ein weiterer großer Fortschritt gegenüber der Symbolik DALTONS ersichtlich. BERZELIUS hatte den glänzenden Einfall, die Elemente, anstatt mit unhandlichen Symbolen, mit ihren lateinischen Anfangsbuchstaben zu bezeichnen, eine Konvention, die heute noch beibehalten wird. Zu jedem Element schrieb er die zum Teil sehr genauen Atomgewichte hin. Hier liegt weitgehend die uns geläufige Schreibweise anorganischer Verbindungen vor, allerdings mit einigen Schönheitsfehlern. So benutzte BERZELIUS durchstrichene Zeichen, wie z. B. H, N, S, P, und zwar in Fällen, in denen wir H_2, N_2 usw., also Moleküle, schreiben würden. Dies kommt daher, daß BERZELIUS die Existenz von Molekülen der Elemente noch nicht anerkannte.

Es dürfte aufgefallen sein, daß bis jetzt noch nicht von Formeln organischer Verbindungen die Rede war. Dies rührt daher, daß die Entwicklung der organischen Che-

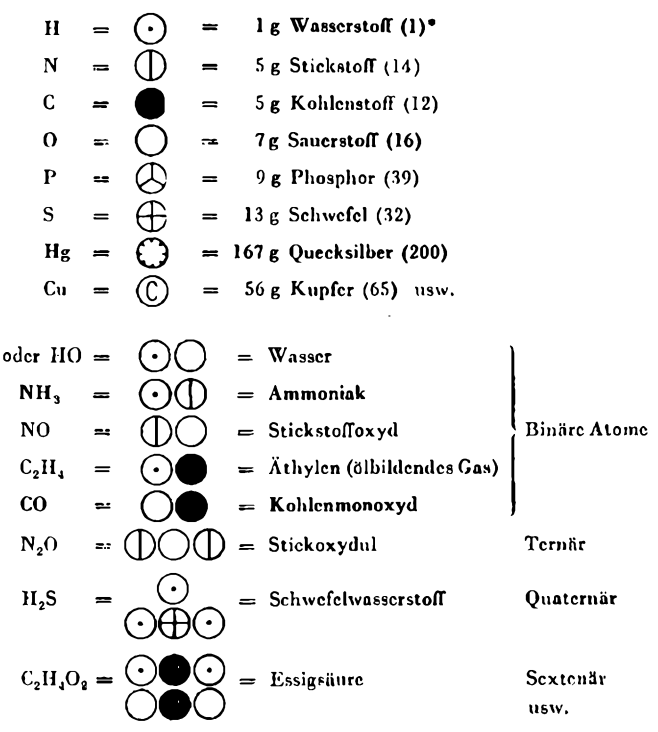


Abb. 3

mie später einsetzte. Gegen Mitte des 19. Jahrhunderts, als es bereits möglich war, viele anorganische Verbindungen exakt zu formulieren, herrschte in der organischen Chemie noch völlige Verwirrung. Man kannte wohl die Zusammensetzung einiger organischer Verbindungen in bezug auf die Art und die Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atome. Man wußte aber nicht, wie die einzelnen Atome im Molekül zusammenhingen. Die Unsicherheit war so groß, daß noch 1860 für die einfach gebaute Essigsäure sechzehn verschiedene Formeln in Gebrauch waren.

* Die Klammern enthalten die richtigen Atomgewichtszahlen.

Name.	Formel.	O=100.	H=1.
Sauerstoff	O	100,000	16,026
Wasserstoff	H	6,2398	1,000
	Ḣ	12,4796	2,000
Stickstoff	N	88,518	14,186
	Ṅ	177,036	28,372
Schwefel	S	201,165	32,239
	Ṡ	402,330	64,478
Phosphor	P	196,155	31,436
	Ṗ	392,310	62,872
Chlor	Cl	221,325	35,470
	Ċl	442,650	70,940
Jod	J	768,781	123,206
	J̇	1537,562	246,412
Natron	Na	390,897	62,646
Natriumsuperoxyd	Ṅa	881,794	141,318
Kali	K	589,916	94,541
Kaliumsuperoxyd	K̇	789,916	126,593
Schwefelsaures Kali	KS	1091,081	174,859
— Eisenoxydul	FeS	940,378	150,706
— Eisenoxyd	FeS^3	2481,906	397,754
Eisenchlorür	FeCl	781,863	125,303
Eisenchlorid	FeCl^3	2006,376	321,545
Quecksilberchlorür	HgCl	2974,295	476,666
Quecksilberchlorid	HgCl	1708,472	273,803
Cyaneisenkalium	FeNC+2KNC	2308,778	370,008
Alaun	KS+ÄlS^3+24Ḣ	5936,406	951,378
Feldspath	KSi+ÄlSi^3	3542,162	567,673

Abb. 4. Formulierungen des BERZELIUS von Elementen und einigen Verbindungen
Aus J. J. BERZELIUS, Jahresbericht 1828

KEKULÉ auf, daß beispielsweise die Halogene, also Fluor, Chlor, Brom und Jod jeweils ein Atom Wasserstoff binden, Sauerstoff und Schwefel hingegen zwei. Für die Entwicklung der organischen Chemie war aber ausschlaggebend, daß Kohlenstoff bei dieser Betrachtungsweise vierwertig erscheint. Demnach erfolgte der Aufbau organischer Verbindungen gesetzmäßig. Von enormer Bedeutung war der weitere Schluß KEKULÉS, daß sich Kohlenstoffatome auch untereinander unter Betätigung einer Valenz binden können, wobei Ketten und Ringe entstehen. KEKULÉ ver-

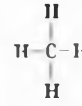
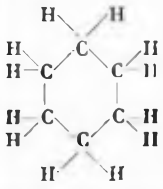
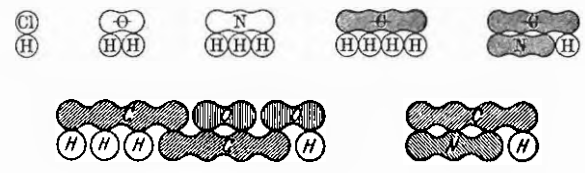
	Empirische Formel	Strukturformel
Wasser . .	H_2O	
Ammoniak.	NH_3	
Methylamin	CH_3NH_2	
Methan . .	CH_4	
Butan . . .	C_4H_{10}	
Cyclohexan	C_6H_{12}	

Abb. 6

Die spätere Entwicklung der Formeln organischer Verbindungen ist in Anbetracht der den Kohlenstoffverbindungen eigenen Art der Verkettung ohne weiteres verständlich. Um den Aufbau organischer Verbindungen zu verstehen, mußte zuerst ein ganz neuer Begriff in die Chemie eingeführt werden, nämlich der der *Wertigkeit*. Dies erfolgte im Jahre 1857, und zwar gleichzeitig von KEKULÉ und COUPER. Die Wertigkeit wurde definiert als die Fähigkeit eines Atoms, eine bestimmte Anzahl anderer Atome zu binden. So fiel es



Essigsäure Blausäure

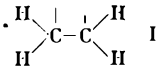
Abb. 5

suchte auch, seine Vorstellungen bildlich darzustellen. Einige seiner ersten Formeln sind in Abb. 5 abgebildet.

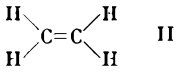
Diese Formeln vermitteln zum erstenmal eine Vorstellung der Art, wie die einzelnen Atome im Molekül zusammenhängen, womit das bildliche Denken in der Chemie möglich wurde. Hier beginnt die Ära der sogenannten *Strukturchemie*.

Die graphische Darstellung KEKULÉS wurde kurz darauf von COUPER vervollkommnet, und zwar durch Einführung eines überaus wichtigen Symbols, nämlich des *Bindestriches*. Dieser Strich deutet die unmittelbare Bindung zweier Atome an. Gleichzeitig wurden an Stelle der unpraktischen Kreise KEKULÉS die Buchstabensymbole von BERZELIUS in die organische Chemie eingeführt. Auf diese Weise entstanden unsere wohlbekannten Strukturformeln, von denen einige einfache Vertreter in Abb. 6 zu sehen sind.

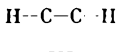
Während die Formulierung gesättigter organischer Moleküle auf diese Weise widerspruchslos erfolgen konnte, bereitete die Formulierung der sogenannten *ungesättigten* Verbindungen KEKULÉ und seinen Zeitgenossen große Schwierigkeiten, weil man mit dem damaligen Gesetz der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs in Konflikt geriet. Im einfachen Äthylen (I) beispielsweise bleibt je eine Valenz der beiden Kohlenstoffatome unabgesättigt.



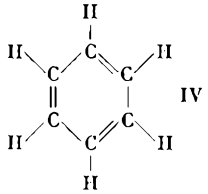
I



II



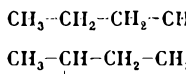
III



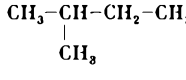
IV

Kohlenstoff erscheint hier nur dreiwertig. Um das Gesetz der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs nicht preisgeben zu müssen, führte KEKULÉ die sogenannte *Doppelbindung* ein, was zur bekannten Formulierung II des Äthylens führte. Um Acetylen (III) richtig formulieren zu können, führte KEKULÉ später auch noch die Dreifachbindung ein. Er sah auch die Möglichkeit vor, eine Kette von Doppelbindungen zu einem Sechsring zu schließen, was zur Formulierung IV des Benzols sowie anderer aromatischer Verbindungen führte. Wir werden auf diese Formeln noch zurückkommen, denn sie sind, wie wir heute wissen, die schwächste Seite unserer heutigen Schreibweise.

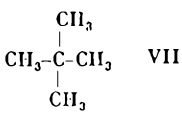
Besonders fruchtbar erwiesen sich die neuen Formelbilder der Strukturchemie zur Erklärung der verschiedenen Arten der *Isomerie*. Mit Isomerie bezeichnet man die Erscheinung, daß es verschiedene Substanzen gleicher Zusammensetzung gibt. So sieht die Strukturlehre KEKULÉS z. B. drei verschiedene Stoffe der Zusammensetzung C_5H_{12} vor. Die drei möglichen, isomeren Pentane V, VI und VII sind längst aufgefunden worden.



V

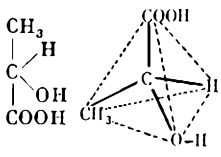


VI



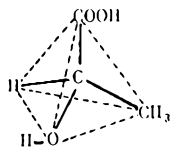
VII

Die Erfahrung stimmt auch in viel komplizierteren Fällen mit der Theorie überein. Eine Schwierigkeit mußte aber noch überwunden werden. Es blieben nämlich Isomeriefälle übrig, die mit der ursprünglichen Form der Strukturlehre nicht erklärbar waren. Man kannte beispielsweise zwei Milchsäuren der Zusammensetzung $C_3H_6O_3$, welche beide eindeutig die Struktur VIII besaßen.

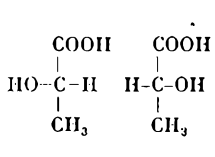


VIII

IX



X



XI XII

Die beiden Isomeren zeigten dasselbe chemische und physikalische Verhalten, bis auf die Art der Drehung des polarisierten Lichtes. Beide drehten das Licht um denselben Betrag, aber im entgegengesetzten Sinne.

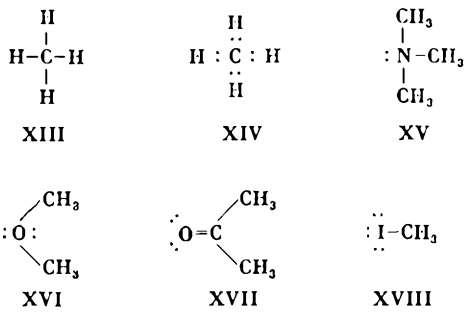
Das Rätsel solcher anomaler Isomeriefälle fand erst 1874 eine befriedigende Lösung, und zwar durch VAN'T HOFF und LE BEL. Diese beiden Forscher wiesen erstmals darauf hin, daß die bisherigen Strukturformeln nur eine zweidimensionale Betrachtungsweise darstellen, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffs in Wirklichkeit aber dreidimensional, und zwar tetraedrisch angeordnet seien. Nach dieser räumlichen Anschauung mußte es zwei spiegelbildlich gebaute Milchsäuren IX und X geben. Die vier Valenzen des Kohlenstoffs weisen in die Ecken eines umschriebenen Tetraeders. Damit kann die räumliche Anordnung ziemlich gut angedeutet werden. Man bezeichnet solche Formeln als Konfigurationsformeln. Wenn man die verschiedenen Atome nach bestimmten Regeln auf eine Ebene projiziert, erhält man die entsprechenden Projektionsformeln XI und XII.

Die Strukturtheorie und die Formeln KEKULÉS und COUPERS lösten eine neue Ära aus, welche oft als die Zeit der klassischen organischen Chemie bezeichnet wird. Mit Hilfe der Regeln der Wertigkeit und dem Tetraedermodell des Kohlenstoffatoms konnten die Chemiker die Atome auf die verschiedensten Arten kombinieren und sich unzählige neue Verbindungen ausdenken. Da gleichzeitig neue Reaktionen und synthetische Methoden aufgefunden wurden, nahm die Möglichkeit, neue Verbindungen herzustellen, ständig zu. Infolge der einsetzenden intensiven Forschung stieg die Zahl bekannter organischer Verbindungen von einigen Hunderten auf die heutige Zahl von etwa 700000 an. Ein gewisser Teil der neuen Stoffe war praktisch verwertbar, was zum Entstehen neuer Industrien, wie der Farbstoff-, Kunststoff- und der pharmazeutischen Industrie, führte. Gleichzeitig wurde die Struktur einer großen Zahl von Naturstoffen bestimmt und diese zum großen Teil auch synthetisiert.

Trotz der großen Erfolge der Strukturchemie war eine wichtige Frage während etwa sechzig Jahren um keinen Schritt weitergekommen, nämlich die der Bindung der Atome und der Bedeutung des universell gebrauchten Bindestrichs bzw. Valenzstrichs.

Die Lösung dieser Frage gelang erst auf Grund neuer physikalischer Erkenntnisse über den Bau der Atome. Es waren LEWIS[1] und KOSSEL[2], welche 1916 erkannten, daß die Atome durch die sogenannten Valenzelektronen zusammengehalten werden. Auf Grund einfacher Überlegungen kamen sie zum Schluß, daß der klassische Valenzstrich einem Elektronenpaar entspricht. Der Bindestrich erhielt damit Substanz. Man kann die Elektronennatur der chemischen Bindung in den Strukturformeln in folgender Weise andeuten:

[1] G. N. LEWIS, J. Amer. Chem. Soc. *38*, 762 (1916).
[2] W. KOSSEL, Ann. Physik *49*, 229 (1916).



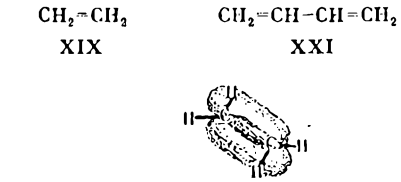
XIII XIV XV

XVI XVII XVIII

Man kann also jeden Bindestrich im Methan (XIII) durch zwei Punkte, welche zwei Elektronen andeuten sollen (XIV), ersetzen. Eine solche Darstellung bietet aber keine Vorteile, solange man sich bewußt bleibt, daß der Bindestrich zwei Elektronen entspricht. In gewissen Fällen ist es vorteilhaft, die weiteren Valenzelektronen, welche nicht direkt an Atombindungen beteiligt sind, durch Punkte oder Striche anzudeuten, weil diese Elektronen für das Reaktionsvermögen der Stoffe ausschlaggebend sind. Beispielsweise ist im Trimethylamin (XV) das freie Elektronenpaar maßgebend für die basischen Eigenschaften der Verbindungen. Das gleiche gilt, wenn auch in schwächerem Maße, für einen Äther, wie den Dimethyläther (XVI). Reaktionen an Ketonen (XVII) werden oft unter Beteiligung der einsamen Elektronen am Sauerstoff eingeleitet. Die leicht polarisierbaren Elektronen im Jodatom treten bei Reaktionen dessen Verbindungen, wie XVIII, mit Silberion in Erscheinung.

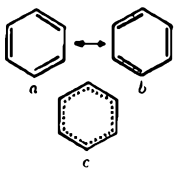
Bei all diesen Verfeinerungen der Formelsprache ist es mit der Zeit klar geworden, daß man sehr bald an die Grenze der Ausdrucksmöglichkeiten mittels der klassischen Valenzstrichsymbole gelangt. Die Schwierigkeiten äußern sich hauptsächlich bei der Formulierung ungesättigter Verbindungen und erst recht bei der Beschreibung von Reaktionsabläufen. So kann beispielsweise das einfache Äthylen noch einigermaßen treffend durch die klassische Formel XIX wiedergegeben werden, weil sich das zweite Elektronenpaar, das durch den zweiten Valenzstrich angedeutet ist, zur Hauptsache zwischen den beiden Kohlenstoffatomen befindet. Wie wir heute wissen, ist es mit größter Wahrscheinlichkeit innerhalb zweier wurstförmiger Räume ober- und unterhalb der Molekülebene (XX) anzutreffen.

Bei einer Verbindung mit zwei aufeinanderfolgenden Doppelbindungen, wie dem Butadien (XXI), ist das Bild bereits viel ungenauer. Physikalische Messungen zeigen, daß es sich nicht mehr um die Aufeinanderfolge reiner Doppel- und Einfachbindungen handelt, wie es die klassische Formel XXI wiedergibt. Bei aromatischen Verbindungen, wie dem Benzol (XXII) und vielen Heterozyklen, aber auch schon bei einer relativ einfachen Verbindung, wie dem Amidinium-ion (XXIII), versagen die klassischen Strukturformeln vollständig, was die Beschreibung der Lage der Elektronen betrifft. Schon KEKULÉ hat die Mängel seiner Benzolformel empfunden und deshalb die Hilfsannahme gemacht, daß die

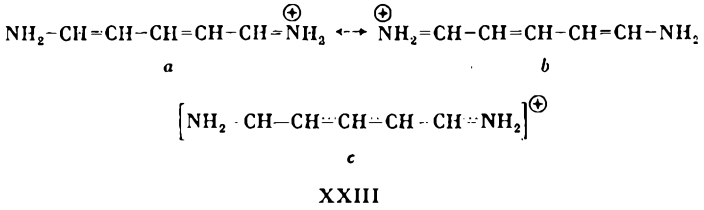


XIX XXI

XX



XXII



XXIII

Doppelbindungen im Sinne obiger beider Formelbilder XXII*a* und *b* oszillieren.

Wir wissen heute, daß diese Vorstellung nicht richtig ist und daß es sich in solchen Fällen überhaupt nicht mehr um Doppel- und Einfachbindungen handelt. Vielmehr liegen hier Zustände vor, die mit der Valenzstrichsymbolik nicht mehr zutreffend zu beschreiben sind. Im Falle des Benzols (XXII) sind sechs sogenannte Doppelbindungselektronen vorhanden, die sich gleichmäßig um den Ring verteilen. Jede Bindung ist gleichwertig und entspricht der Anwesenheit von im Mittel drei Elektronen. Dasselbe gilt für das Amidinium-ion (XXIII).

Es handelt sich in diesen Fällen um die Erscheinung des Zwischenzustandes oder der Mesomerie. Man benützt häufig den weniger klaren Ausdruck Resonanz. Zurzeit muß man sich mit der eingrenzenden Beschreibung der tatsächlichen Elektronenverteilung mit sogenannten Grenzformeln, wie XXII*a* und XXII*b* bzw. XXIII*a* und XXIII*b*, begnügen, was unter Verwendung des Doppelpfeiles geschieht. Neuerdings benützt man auch punktierte Bindestriche, wie in XXII*c* und XXIII*c*, um anzudeuten, daß die Elektronen Molekülbahnen beschreiben und über das ganze Molekül verschmiert sind.

Das Versagen der klassischen Valenzstrichsymbolik bei ungesättigten und aromatischen Verbindungen wird in zunehmendem Maße als störend empfunden. Es soll deshalb kurz angedeutet werden, worauf die Mängel letzten Endes zurückzuführen sind.

Einer der jüngsten Zweige der Physik, die sogenannte Wellenmechanik, sagt uns, daß es vor allem in konjugiert ungesättigten Systemen, wie den eben betrachteten, weder möglich noch statthaft ist, die Elektronen an bestimmte Orte im Molekül zu lokalisieren. Elektronen verhalten sich in diesen Fällen wie stehende Wellen und breiten sich über alle verfügbaren Bahnen aus[3]. Nun verbindet ein Valenzstrich notwendigerweise nur zwei Atome und ist graphisch lokalisiert. Das Versagen der

[3] Näheres über die chemische Bindung und Zustände von Elektronen in Molekülen siehe H. KUHN, Experientia *9*, 41 (1953).

Valenzstrichsymbolik ist deshalb weitgehend eine graphische Angelegenheit.

Wir kommen damit zum Kernpunkt der neueren Entwicklung, vor allem der organischen Chemie.

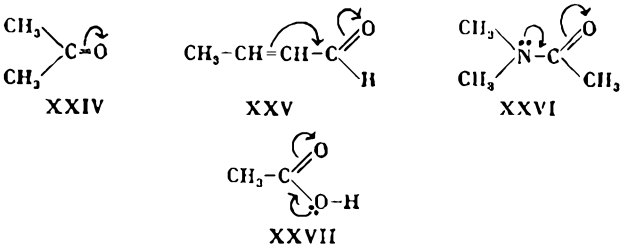
Die Chemie der letzten hundert Jahre basierte auf der Strukturlehre KEKULÉS und COUPERS und befaßte sich mit der Art und der Anordnung der Atome im Molekül. Heute wendet sich das Interesse immer mehr dem *Verhalten* der Moleküle zu, sei es chemisch, physikalisch oder biologisch. Man möchte wissen, wie und warum chemische Reaktionen sich abspielen, und eines der Hauptziele der Chemie wird erst erreicht sein, wenn es gelingt, chemische Reaktionen einigermaßen im voraus zu berechnen.

Diese Fragen hängen, wie wir gesehen haben, mit der Elektronennatur der chemischen Bindung zusammen. Aus diesem Grunde interessiert man sich immer mehr für die Elektronenhüllen, in welche die Atomkerne eingebettet sind. Die tragende Theorie dieser Betrachtungsweise ist die *Elektronentheorie der Valenz*, welche in den letzten dreißig Jahren durch das Zusammenwirken von Mathematikern, Physikern und Chemikern entstanden ist[4]. Wie die Strukturlehre als Ausdrucksmittel die Strukturformeln geschaffen hat, so entwickelte die Elektronentheorie eine eigene Symbolik, welche in Ermangelung eines besseren Ausdruckes als die Symbolik der *gebogenen Pfeile* bezeichnet werden soll. Es handelt sich hier nicht um eine neue Formelsprache, denn das Atomgerüst wird mit den bisherigen Strukturformeln abgebildet. Man versucht aber die Leistungsfähigkeit dieser Formeln durch Andeutung der Elektronenverschiebungen mittels gebogener Pfeile zu erhöhen.

Diese Symbolik wurde vor ungefähr dreißig Jahren von ROBINSON[5] in England eingeführt und hat sich im ganzen angelsächsischen Sprachgebiet, zum Teil auch auf dem europäischen Festlande eingebürgert. Die etwas langsame Verbreitung der Elektronentheorie beruht unter anderem darauf, daß sie auf einer viel breiteren Basis aufgebaut ist als die klassische Strukturlehre. Während man bei der letzteren mit einigen einfachen Vorstellungen auskommt, setzt die Elektronentheorie gewisse physikalische Kenntnisse voraus.

Die Symbolik der gebogenen Pfeile eignet sich sowohl zur Beschreibung von mesomeren Verbindungen als auch, um die Bewegung der Elektronen während einer Reaktion anzudeuten.

Die nachfolgenden Formeln sind wohlbekannte Beispiele mesomerer Moleküle in der Schreibweise der englischen Schule der Elektronentheorie, deren Exponenten ROBINSON und INGOLD sind. Die Pfeile deuten an, wie die Elektronen von den Lagen, die ihnen die klassische Strukturlehre zuweist, wegstreben. Diese Pfeilsymbolik ist in den meisten Fällen handlicher als die oben erwähnte Formulierung mittels Grenzformen. Damit kann angedeutet werden, daß bereits einfache Carbonylverbindungen mesomer sind, indem das Doppelbindungselektronenpaar in Aceton (XXIV) zu etwa 50% in Richtung des Pfeiles polarisiert ist. Nur so kann man seine



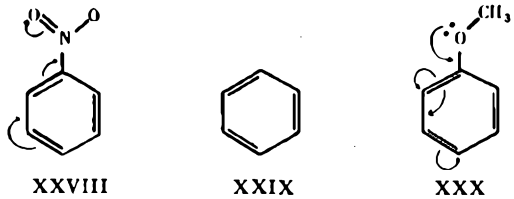
XXIV XXV XXVI XXVII

charakteristische Reaktivität verstehen. Dasselbe gilt für die folgende Verbindung, den Crotonaldehyd (XXV), mit dem Unterschiede, daß sich die Elektronenverschiebung teilweise noch auf die benachbarte Doppelbindung ausdehnt.

Die Amide, von denen hier als einfacher Vertreter das N-Dimethyl-acetamid (XXVI) abgebildet ist, wurden frühzeitig als mesomere Verbindungen, d. h. als nicht mittels der klassischen Symbolik beschreibbare Substanzen erkannt. Die durch Pfeile angedeutete Elektronenverschiebung erklärt, weshalb hier die typischen Amin- und Ketoneigenschaften weitgehend verlorengegangen sind. Endlich sind alle Carbonsäuren, wie die Essigsäure (XXVII), mesomer. Diese Mesomerie ist eine der Hauptursachen der stark sauren Natur dieser Substanzen.

Bei richtiger Anwendung der Pfeilsymbolik kann in vielen Fällen vorausgesehen werden, an welchen Stellen im Molekül eine gegebene Reaktion einsetzen kann. Im großen ganzen ist man aber noch weit von einer quantitativen Behandlung des Problems entfernt.

Als Beispiel diene der Vergleich dreier aromatischer Verbindungen, nämlich des Nitrobenzols (XXVIII), des Benzols (XXIX) und des Anisols (XXX). Die richtige



XXVIII XXIX XXX

Anwendung der Pfeilsymbolik läßt erkennen, daß im Nitrobenzol (XXVIII) die Elektronen von der ortho- und para-Stellung weggezogen werden und daß deshalb elektrophile, d. h. elektronensuchende Reagenzien eher in der meta-Stellung angreifen werden. Streng genommen müßte die sich während der Reaktion ausbildende Ladungsverteilung mitberücksichtigt werden, was aber in diesem Zusammenhang zu weit führen würde.

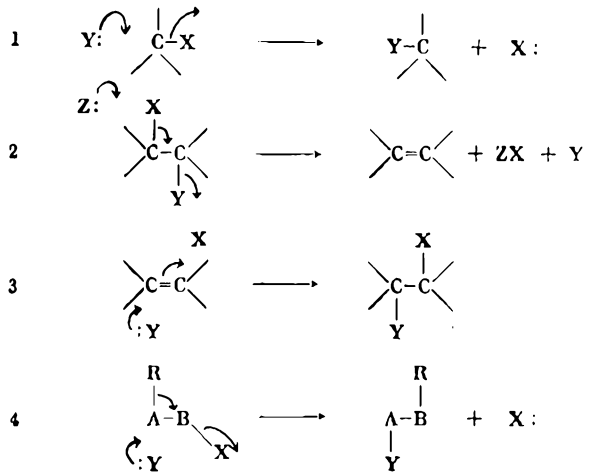
[4] Vgl. die ersten Zusammenfassungen dieser Theorie: R. ROBINSON, *Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of Organic Reactions*, The Institute of Chemistry of Great Britain and Ireland, London 1932; C. K. INGOLD, *Principles of an Electronic Theory of Organic Reactions*, Chem. Rev. *15*, 225 (1934).

[5] W. O. KERMACK und R. ROBINSON, J. Chem. Soc. *121*, 433 (1922).

Im Anisol (XXX) herrscht der umgekehrte Elektronenzug vor, so daß die ortho- und para-Stellungen bei elektrophilen Substitutionen, wie der Bromierung, bevorzugt werden.

Die Elektronentheorie läßt auch verstehen, weshalb Nitrobenzol am langsamsten, Benzol viel schneller und Anisol bei weitem am schnellsten bromiert wird. Die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich aber heute noch nicht im voraus berechnen. Es sei aber bemerkt, daß die angedeuteten Verschiebungen der Doppelbindungs- oder π-Elektronen keineswegs eine Spekulation bedeuten, sondern mit physikalischen Methoden genau nachgewiesen werden können.

Es folgen nun einige Beispiele für die Beschreibung von Reaktionsabläufen[6] mittels der Pfeilsymbolik. Eine der Hauptaufgaben der Elektronentheorie ist die Klassifizierung einer Unmenge von Beobachtungen und Tatsachen. Die Elektronentheorie gestattet, heute praktisch alle Reaktionen in Typen einzuteilen, was das Verständnis der organischen Chemie bedeutend erleichtert. Einige der wichtigsten Reaktionstypen sind auf dem folgenden Schema eingezeichnet.



1 stellt den verbreitetsten Reaktionstypus überhaupt, nämlich die sogenannte Austausch- oder Substitutionsreaktion, dar. Hier ersetzt eine Gruppe Y eine Gruppe X. Von diesem Typus gibt es noch Untergruppen.

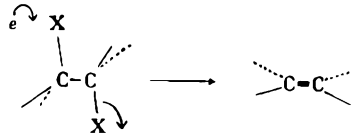
2 stellt die Abspaltungsreaktion dar. Ein Abspaltungsreagens greift die Gruppe X an. Gleichzeitig löst sich Y ab unter Bildung einer Doppelbindung.

3 stellt den umgekehrten Prozeß, nämlich die Additionsreaktion, dar. Wie man weiß, erfolgt die Addition stufenweise, d. h. erst wird X, dann Y addiert.

4 Dieses Schema faßt eine große Zahl sogenannter Umlagerungsreaktionen zusammen. Während sich X ablöst, beginnt eine Gruppe R Platz zu wechseln. Anschließend wird eine Gruppe Y wieder angelagert. Solche Umlagerungen, bei denen sich das Atomgerüst ändert, stellten lange Zeit ein Rätsel dar. Heute sind sie gut untersucht und können in vielen Fällen vorausgesehen werden.

Endlich sind die gebogenen Pfeile das Ausdrucksmittel des neuesten Zweiges der organischen Chemie, der sogenannten *Stereoelektronik*. Die Stereoelektronik beschreibt die *räumliche* Anordnung der Elektronen und verhält sich zur klassischen Elektronentheorie wie die Stereochemie zur alten Strukturlehre.

Es ist durch das Studium vieler Reaktionen klar geworden, daß Elektronenbewegungen in Molekülen gewissen Gesetzen gehorchen und daß es bevorzugte Wege für den Übergang von Elektronen von einer Bahn zur anderen gibt. Es sei wenigstens anhand eines Beispieles erläutert, um was es hier geht:



Das obige Schema stellt die Abspaltung zweier Atome X, z. B. Halogen, von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen dar, und zwar wird die Abspaltung durch den Eintritt von Elektronen aus einem Metall, wie Zink, ausgelöst. Die Elektronen sind mit dem Buchstaben *e* angedeutet. Die Stereoelektronik sagt nun aus, daß die Abspaltung unter Bildung eines Olefins am leichtesten gehen wird, wenn die vier beteiligten Atome (also X, C, C und X) in einer Ebene liegen und wenn die beiden Atome X antiparallel stehen.

Aus dem bisher Gesagten ist hervorgegangen, daß die klassischen Strukturformeln jeweils dort versagen, wo es sich darum handelt, die Lage der Elektronenwolken anzugeben, was besonders in ungesättigten und aromatischen Verbindungen der Fall ist. Seit kurzem mehren sich die Zeichen, daß es in gewissen Fällen nicht einmal möglich ist, die Lage von Einfachbindungselektronen genau festzulegen, was zu weiteren Formulierungsschwierigkeiten führt.

Trotz diesen Mängeln werden unsere Valenzstrichsymbole weiterhin nützlich und ausreichend sein, solange es sich nur um die Kennzeichnung des Atomgerüstes handelt. Bei ungesättigten und aromatischen Verbindungen muß man sich einstweilen damit begnügen, die Strukturformeln durch Grenzformeln und Pfeile zu ergänzen. Es entsteht aber ein immer dringender werdendes Bedürfnis nach neuen Formulierungsmöglichkeiten, um der ständigen Verfeinerung unserer Kenntnisse über den Bau und das Reaktionsvermögen von Molekülen gerecht zu werden. Wie solche Formeln auszusehen hätten, ist schwer zu sagen.

Möglicherweise ist das Problem auf graphischem Wege nicht mehr zu lösen, so daß unsere Formelbilder durch mathematische Formeln ergänzt werden müßten. Sollte es aber so weit kommen, so wäre die Chemie in ihrer Grundlage mit der Physik vollständig verschmolzen, eine Entwicklung, die sich übrigens immer mehr abzeichnet. Eine Vervollkommnung unserer Formelsprache dürfte aber sicherlich einmal gelingen. Schließlich ist nicht einzusehen, weshalb die Entwicklung beim heutigen Stande haltmachen sollte.

[6] Vgl. die moderne Darstellung von C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, G. Bell & Sons, Ltd., London 1953.

Stofftrennung in Präzisions-Destillationskolonnen

Von Prof. Dr. W. KUHN, Dr. P. BAERTSCHI und cand. chem. M. THÜRKAUF

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

Teil II

Erläuterungen und Präzisierungen zu verschiedenen Punkten von Teil I

Es wurden in Teil I die Voraussetzungen, unter denen eine Stofftrennung durch Destillation möglich ist, besprochen. Anschließend wurde eine Übersicht über die Vorgänge gegeben, welche zur Vervielfachung des Trenneffektes in einer Destillationskolonne führen. Es ergaben sich Feststellungen für die Optimumsbedingungen sowie ganz allgemein für die Abhängigkeit der Trennstufenzahl, der Mengenleistung, der Einstelldauer, des *hold up* von den Abmessungen der Kolonne, der Destillationsgeschwindigkeit, dem Rücklaufverhältnis usw. Anschließend wurden apparative Maßnahmen und Ergebnisse mit Röhrendestillationskolonnen beschrieben.

Im Laufe der summarischen Übersicht wurde mehrmals für Ergänzungen oder für eine sorgfältigere Diskussion wichtiger Punkte auf einen zweiten Teil verwiesen. Solche Ergänzungen, die sich in der Bezeichnung an die in Teil I enthaltenen Ausführungen anschließen, sind im folgenden in der Reihenfolge, in welcher sie dort (in Teil I) in Aussicht gestellt wurden, wiedergegeben.

1. Für den Übergang von γ_o zu γ_e benötigte Trennstufenzahl bei Systemen, bei denen die Mischungswärme nicht Null ist

Bei Systemen, bei denen die Mischungswärme nicht Null ist, hängt der Trennparameter δ (Definition Gl. [3]) im allgemeinen von der Konzentration γ ab. In solchen Fällen, also wenn der Trennparameter im Bereiche $\gamma_o < \gamma < \gamma_e$ von γ abhängt, ist Gleichung (6a) zu ersetzen durch

$$n_{eff} = \int_{\gamma_o}^{\gamma_e} \frac{1}{\delta(\gamma)} \cdot \frac{d\gamma}{\gamma(1-\gamma)} \qquad (6\,b)$$

Wenn δ nicht als einfache algebraische Funktion von γ vorliegt, dafür aber γ_D als Funktion von γ_F *in graphischer Darstellung bekannt ist*[18], läßt sich aus der γ_D-γ_F-Kurve die für den Übergang von γ_o auf γ_e erforderliche Trennstufenzahl durch das in Abb. 16 veranschaulichte, in der Destilliertechnik sehr oft angewandte Verfahren bestimmen.

Um das Wesentliche klarzumachen, ist in Abb. 16 für einen einfachen Fall die relative Konzentration γ_D im Dampf als Ordinate gegen die relative Konzentration γ_F der Flüssigkeit, mit welcher der Dampf im Gleichgewicht steht, aufgetragen. Punkte auf der in der Figur eingetragenen Diagonale (45°-Linie) würden einer gleichen Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf entsprechen. Für athermische, nicht azeotrope Gemische hat die Gleichgewichtskurve die in Abb. 16 gezeichnete Gestalt, indem hier die relative Konzentration der leichtflüchtigen Komponente im Dampf *überall* größer als in der Flüssigkeit ist (die *gesamte* Kurve verläuft *oberhalb* der 45°-Linie). Für nicht ideale Gemische kann die Kurve grundsätzlich beliebige Gestalt annehmen. Bei Vorliegen von Azeotropie würde die Gleichgewichtskurve die 45°-Linie bei der Zusammensetzung γ_{az} des azeotropen Gemisches schneiden.

Um für den Übergang von einer Blasenkonzentration γ_B (0,05 im Beispiel Abb. 16) zu einer Endkonzentration γ_e im Destillat (0,93 im Beispiel Abb. 16) die erforderliche Trennstufenzahl zu bestimmen, zieht man die in Abb. 16 eingetragene Treppenkurve. Die einzelnen Stufen werden dadurch erhalten, daß man in vertikaler Richtung von der 45°-Kurve zur Gleichgewichtskurve, dann in horizontaler Richtung bis zum Schnitt der Horizontalen mit der 45°-Linie geht usw. Da bereits in der Siedeblase eine Trennstufe zwischen Flüssigkeit und Dampf verwirklicht wird, ist zur Bestimmung des *im Fraktionieraufsatz* erforderlichen n_{eff} die unterste in Abb. 16 mit B bezeichnete Trennstufe *nicht* mitzurechnen.

Aus Abb. 16 geht bereits hervor, daß das graphische Verfahren für hohe Trennstufenzahlen unhandlich und auch ungenau wird. Die Gleichgewichtskurve und die 45°-Linie müssen dann in entsprechend vergrößertem Maßstab gezeichnet werden.

In der Destillationspraxis wird die in Abb. 16 skizzierte Methode vor allem zur Bestimmung der Wirksamkeit von Kolonnen (n_{eff} bei unendlichem Rücklaufverhältnis) angewandt. Für verschiedene nicht ideale Testgemische mit kleinem δ ist die Beziehung zwischen n_{eff}, γ_B und γ_e auch algebraisch angenähert worden[19].

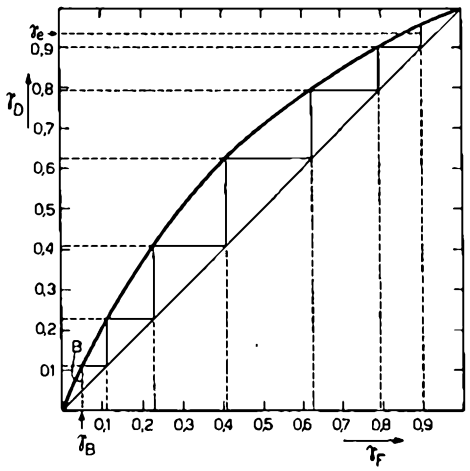


Abb. 16. Graphische Methode zur Ermittlung von n_{eff}. Die gezeichnete Gleichgewichtskurve, welche γ_D (Ordinate) in Funktion von γ_F (Abszisse) darstellt, entspricht einem konstanten Trennparameter $\delta = 0{,}85$.

[18] Für Beispiele solcher Kurven siehe z. B. E. KIRSCHBAUM, *Destillier- und Rektifiziertechnik*, Anhang, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950.

[19] z. B. für 2,2,4-Trimethylpentan-Methylcyclohexan: CH. B. WILLINGHAM und F. D. ROSSINI, J. Res. Nat. Bur. Stand. 37, 21 (1946).

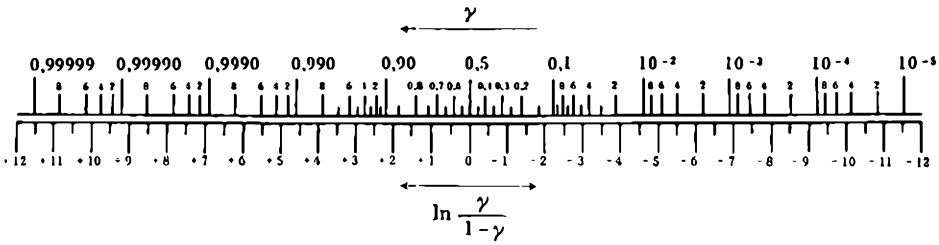


Abb. 17. Nomogramm zur Feststellung des für den Übergang von γ_o auf γ_e benötigten Wertes von $n_{eff} \cdot \delta$.

2. *Nomogramm zur Bestimmung des für den Übergang von γ_o auf γ_e erforderlichen Wertes von $n_{eff} \cdot \delta$*

Anstatt, wie es in Abb. 1 geschehen ist, $\ln \frac{\gamma}{1-\gamma}$ als Ordinate gegen γ als Abszisse aufzutragen, sind die beiden Größen in Abb. 17 in geeignetem Maßstabe auf zwei benachbarten *parallelen* Geraden aufgetragen. Auf der untern Skala findet sich, mit einer Strecke von 5 mm als Längeneinheit, die Größe $\ln \frac{\gamma}{1-\gamma}$ und oben der zugehörige natürliche γ-Wert angegeben. Die zu den natürlichen γ-Werten (oben) gehörigen Werte von $\ln \frac{\gamma}{1-\gamma}$ erhält man also umgekehrt durch Übergang von der obern Skala zu den darunter liegenden Punkten. Die Differenz

$$n_{eff} \cdot \delta = \ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o} \qquad (6\,c)$$

kann somit als Abstand, welchen die Punkte γ_o und γ auf der untern Skala besitzen, *mit dem Zentimetermaß abgelesen werden.* Zur Kontrolle der Anwendung siehe das in Teil I in Gleichung (6d) behandelte Zahlenbeispiel.*

3. *Optimale Translationsgeschwindigkeit u_{10} bei Berücksichtigung des Diffusionswiderstandes in der Flüssigkeit sowie von Grenzflächenübergangswiderständen und chemischen Widerständen in der dampfförmigen und flüssigen Phase*

Wenn wir die optimale Translationsgeschwindigkeit des Dampfes in der Destillationskolonne bei Berücksichtigung eines Diffusionswiderstandes in der Flüssigkeit und weiterer Übergangs- und chemischer Widerstände bestimmen wollen, so definieren wir, in ähnlicher Weise, wie es S. 115 in der «Bemerkung» zur Begründung der Gleichung (8) geschehen ist, eine Zeit τ_{quer}, welche benötigt wird, damit sich im ruhend gedachten System der Einzeleffekt (Gl. [3]) einstellt. Im jetzt betrachteten *allgemeinen* Fall berücksichtigen wir, daß es für die Herstellung des Einzeleffekts notwendig ist, daß ein nahe der Rohrachse befindliches Molekül nicht nur die Grenzfläche zwischen Dampf und Flüssigkeit erreicht, sondern gegen etwelchen Grenzflächenwiderstand aus dem Dampf in die Flüssigkeit übertritt und anschließend eine Strecke a_2 *durch Diffusion in der Flüssigkeit* zurücklegt. Wir bezeichnen mit τ_1 und τ_2 die Diffusionszeiten, welche benötigt werden, um einzeln die im Dampf bzw. in der Flüssigkeit liegende Strecke zurückzulegen, und mit τ_w die den Übergangs- und eventuellen Austauschwiderständen entsprechende Zeit. Es ist dann *(l.c. III)*

$$\tau_{quer} = \sqrt{\tau_1^2 + \tau_2^2 + \tau_w^2} \qquad (11\,a)$$

In derselben Zeit würde das Molekül durch Diffusion in der Richtung der Längsachse der Apparatur eine Strecke der Größe

$$(\Delta x)_{Diff} = \sqrt{2\,D_1\,\tau_{quer}} \qquad (11\,b)$$

zurücklegen. Indem wir diese Strecke gleich $u_{10}\,\tau_{quer}$ setzen *(Diffusionsstrecke* in der Längsrichtung in der Zeit τ_{quer} ungefähr gleich der *Konvektionsstrecke* in der selben Richtung in derselben Zeit), erhalten wir als *optimale Dampfgeschwindigkeit im allgemeinen Fall* anstelle von Gleichung (8)

$$u_{10} = \sqrt{\frac{2\,D_1}{\tau_{quer}}} \qquad (11\,c)$$

allgemein für Destillation

Ein Konzentrationsausgleich durch Diffusion in der flüssigen Phase kommt im Falle der Destillation nicht in Frage, so daß Gleichung (11c) die *allgemeine* Optimumsbedingung für die Destillationsgeschwindigkeit darstellt.

Die für den Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit charakteristische Größe τ_2 kann gleich

$$\tau_2 = \frac{a_2^2}{2\,D_2} \qquad (11\,d)$$

gesetzt werden, in ähnlicher Weise, wie für den Dampf die Beziehung

$$\tau_1 = \frac{r_1^2}{2\,D_1} \qquad (11\,e)$$

gilt.

Wir kehren von der *allgemeinen* Beziehung (11c) zum Spezialfall Gleichung (8) zurück, wenn wir τ_2 und τ_w gegenüber τ_1 vernachlässigen. Es wird in diesem Falle nach Gleichung (11a) τ_{quer} gleich τ_1 und damit τ_{quer} gleich der rechten Seite von (11c). Einsetzen dieses Wertes von τ_{quer} in die Beziehung (11c) ergibt tatsächlich Gleichung (8).

4. *Trennstufenzahl n_ω für fehlende Rückdiffusion bei Berücksichtigung des Diffusionswiderstandes in der Flüssigkeit sowie von Grenzflächenübergangswiderständen und chemischen Widerständen in der dampfförmigen und flüssigen Phase*

Um für das Folgende eine einheitliche Bezeichnung zu bekommen, setzen wir

$$r_1 \sqrt{2} \quad a_1 \qquad (14\,a)$$

* Der auf der rechten Seite von Gleichung (6d) angegebene Zahlenwert von $n_{eff} \cdot \delta$ ist, wie man sich durch Addition der Zahlen im mittleren Teil jener Gleichung überzeugt, gleich 6,80, nicht 8,80. In Gleichung (6c) erhält man entsprechend $n_{eff} = 230$, nicht 290.

Die in Teil I angegebene Beziehung (14) lautet dann

$$n_\omega = \frac{2\,L\,D_1}{a_1^2\,u_1} \qquad (14\,b)$$

für $q \geqslant 3$; Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit vernachlässigt

Wie in Teil I erwähnt wurde, gilt die Beziehung (14) (oder die mit ihr identische Beziehung [14b]) unter der Voraussetzung, daß die für die Herstellung des Einzeleffekts erforderliche Zeit τ_{quer} praktisch genommen mit τ_1, d. h. mit der Zeit, welche ein Molekül benötigt, um von der Rohrmitte an die Flüssigkeitsoberfläche zu gelangen, übereinstimmt. Falls neben dem Diffusionswiderstand im Dampf auch der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeitsschicht, deren Dicke a_2 cm beträgt, berücksichtigt werden soll, so gilt (nach *l. c. III)* anstelle von Gleichung (14b), wenn D_2 die Diffusionskonstante in der Flüssigkeit ist und wenn

$$C_1 = c_D + c'_D \qquad (1\,a)$$

und

$$C_2 = c_F + c'_F \qquad (2\,a)$$

die Gesamtkonzentration an Substanz pro cm³ im Dampf bzw. in der Flüssigkeit bedeuten:

$$n_\omega = \frac{2\,L}{C_1\,u_1\,a_1} \cdot \frac{\frac{C_1\,D_1}{a_1} \quad \frac{C_2\,D_2}{a_2}}{\frac{C_1\,D_1}{a_1} + \frac{C_2\,D_2}{a_2}} \qquad (14\,c)$$

für $q \geqslant 3$, bei Mitberücksichtigung des Diffusionswiderstands in der Flüssigkeit

Falls schließlich neben dem Diffusionswiderstand in der Gasphase und in der Flüssigkeit noch ein Widerstand beim Übertritt der Moleküle aus dem Dampf in die Flüssigkeit und, was namentlich bei chemischen Austauschverfahren in Frage kommt, eine Verzögerung von Gleichgewichtseinstellungen innerhalb der Dampfphase oder innerhalb der Flüssigkeitsphase berücksichtigt werden und wenn der so entstehende zusätzliche Widerstand in der Dampfphase einer Dampfschicht der Dicke w_1 (mit der Diffusionskonstante D_1), in der Flüssigkeit einer Flüssigkeitsschicht der Dicke w_2 (mit der Diffusionskonstante D_2) äquivalent ist, so tritt anstelle von Gleichung (14c)[20]:

$$n_\omega = \frac{2\,L}{C_1\,u_1\,a_1} \cdot \frac{\frac{C_1\,D_1}{a_1 + 2\,w_1} \quad \frac{C_2\,D_2}{a_2 + 2\,w_2}}{\frac{C_1\,D_1}{a_1 + 2\,w_1} + \frac{C_2\,D_2}{a_2 + 2\,w_2}} \qquad (14\,d)$$

für $q \geqslant 3$, bei Mitberücksichtigung des Diffusionswiderstandes in der Flüssigkeit sowie weiterer Übergangs- und Austauschwiderstände in der Gasphase und in der Flüssigkeit

Die Beziehungen (14c und d) sind infolge ihrer symmetrischen Form besonders übersichtlich und für die Diskussion spezieller Einflüsse geeignet. Für den Fall, daß Übergangswiderstände sowie der Diffusionswiderstand in der flüssigen Phase gegenüber dem Diffusionswiderstand in der Dampfphase vernachlässigt werden können, d. h. wenn formal sowohl w_1 als w_2 als $a_2 = 0$ gesetzt werden können, gehen (14c) und (14d) bei Berücksichtigung der Bezeichnung (14a) in (14) über.

[20] W. Kuhn, noch unveröffentlicht.

Beiläufig sei noch erwähnt, daß die Gleichungen (14b, c und d) die n_ω-Werte für eine Destillationskolonne angeben, welche aus einem Rohr vom innern Radius $r_1 = a_1/\sqrt{2}$ besteht, daß sie aber daneben auch unmittelbar die n_ω-Werte angeben für eine Kolonne, welche aus zwei in einem Abstande $2a_1$ voneinander befindlichen planparallelen Platten besteht.

Für die praktische Anwendung der Gleichung (14d) ist es von Interesse, daß insbesondere der *Übergangswiderstand für den Übertritt der Moleküle aus dem Dampf in die Flüssigkeit* durch eine kinetische Betrachtung genau erfaßt werden kann[20]. Falls beim Auftreffen von insgesamt ν Dampfmolekülen auf die Flüssigkeitsoberfläche nur $\vartheta \cdot \nu$ Stöße zu einem Austausch des auftreffenden Moleküls mit einem in der Flüssigkeitsoberfläche befindlichen Molekül führen, so ist der in Frage stehende Übergangswiderstand für den Übertritt der Moleküle aus dem Dampf in die Flüssigkeit äquivalent mit dem Diffusionswiderstand einer Dampfschicht der Dicke

$$w_1 = \frac{6\,D_1}{\vartheta \sqrt{\frac{3\,R\,T}{M}}} \qquad (14\,e)$$

Dabei ist R die Gaskonstante und M das Molekulargewicht der Moleküle. ϑ ist bei organischen Flüssigkeiten meistens nahezu gleich 1; es kann aber, insbesondere bei *wässerigen* Lösungen, Werte von 10^{-3} und darunter annehmen. In solchem Falle, wie auch bei Destillationen im Vakuum, bei welchen wegen des geringen Druckes D_1 groß wird (siehe Gl. [10]), kann w_1 und damit der Einfluß auf n_ω erheblich werden.

Falls der Übergangswiderstand zwischen Dampf und Flüssigkeit in Rechnung zu stellen ist, der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit sowie andere Austauschwiderstände dagegen vernachlässigbar sind, können in Gleichung (14d) formal a_2 und w_2 gleich 0 gesetzt werden. In diesem Falle, der unter Umständen, besonders bei Destillationen unter stark vermindertem Druck, zutreffen kann, vereinfacht sich Gleichung (14d) zu

$$n_\omega = \frac{2\,L\,D_1}{u_1\,a_1\,(a_1 + 2\,w_1)} \qquad (14\,f)$$

Bei Berücksichtigung des Diffusionswiderstandes im Dampf sowie eines Übergangswiderstandes Dampf – flüssig)

In diesem Falle ist also $a_1\,(a_1 + 2w_1)$ an die Stelle von a_1^2 in Gleichung (14 b) zu setzen.

5. *Bestimmung der zur Erzeugung bestimmter Werte von n_ω oder von q erforderlichen Heizleistung*

Falls der Blase bei der (absoluten) Versuchstemperatur T_1 etwa durch elektrische Heizung Q cal/sec zugeführt werden, so ist, wenn p_1 der der Temperatur T_1 entsprechende Dampfdruck und A_1 die molare Verdampfungswärme bei der Temperatur T_1 bedeutet, das pro Sekunde entwickelte Dampfvolumen gleich

$$V_1 = \frac{Q}{A_1} \cdot \frac{R\,T_1}{p_1} \qquad (15\,a)$$

Wenn der Fraktionieraufsatz aus Z parallel zueinander wirkenden Rohren mit einem inneren Radius r_1 (und der Länge L)

besteht und u_1 die in den Rohren herrschende mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes ist, so ist V_1' auch gleich

$$Z\, u_1\, r_1^2\, \pi \qquad (15\,b)$$

Was die Verdampfungswärme Λ_1 betrifft, so beachten wir, daß nach der TROUTONschen Regel praktisch genommen für alle Substanzen, wenn Λ_s die molekulare Verdampfungswärme bei der normalen Siedetemperatur T_s ist, die Beziehung

$$\Lambda_s = 21{,}5\, T_s$$

gilt und daß, ebenfalls für die meisten einfachen Substanzen, für eine von T_s verschiedene Temperatur T_1 näherungsweise gilt

$$\Lambda_1 = \Lambda_s \left(\frac{T_s}{T_1}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Wir erhalten nun die Heizleistung Q_o' in cal/sec, welche wir bei einem aus Z parallelen Rohren bestehenden Fraktionieraufsatz benötigen, um in allen Rohren die optimale Translationsgeschwindigkeit u_{10} zu erzeugen, indem wir für u_1 den Wert u_{10} aus Gleichung (8) in (15b) einsetzen, (15a) gleich (15b) setzen und (10) beachten. Bei der Auswertung *heben sich die Temperatur T_1 und der Druck p_1*, bei welchen die Destillation vorgenommen wird, heraus, und man erhält:

$$Q_o' = 1{,}85\, Z\, r_1\, D_o \left(\frac{T_s}{273}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ cal/sec}$$

$$= 7{,}7 \cdot Z\, r_1\, D_o \left(\frac{T_s}{273}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ Watt} \qquad (15\,c)$$

Heizleistung für Erzeugung der optimalen Destilliergeschwindigkeit u_{10} bei einer aus Z Rohren vom Radius r_1 cm bestehenden Kolonne

wobei D_o aus Abb. 5 oder Gleichung (10a) entnommen werden kann.

Wenn man bedenkt, daß D_o nach Abb. 5 für ein Molgewicht $M_1 \simeq M_2 = 100$ ungefähr gleich $3 \cdot 10^{-2}$ ist, so sieht man, daß für ein einzelnes Rohr (für $Z = 1$) und beispielsweise für $r_1 = 0{,}2$ cm und $T_s \sim 400°$ abs die Größe Q_o' gleich $1{,}95 \cdot 10^{-2}$ cal/sec $= 8{,}2 \cdot 10^{-2}$ Watt wird. Das entspricht der Verdampfung von 0,23 mg Substanz pro Sekunde und (bei Atmosphärendruck) einer Translationsgeschwindigkeit u_{10} des Dampfes von 0,6 cm/sec. Da die Destillationsgeschwindigkeit so klein ist, empfiehlt es sich im Interesse der Mengenleistung der Apparatur, Z groß zu machen, d. h. einen Fraktionieraufsatz, welcher aus einer *großen* Zahl paralleler Rohre besteht, zu verwenden (Abb. 10, 11 und 12 in Teil I). Außerdem empfiehlt es sich, an Stelle der optimalen Translationsgeschwindigkeit u_{10} eine *wesentlich größere Geschwindigkeit* u_1 zu wählen. Man wird also den in Gleichung (12) definierten Faktor q groß machen, eine Maßnahme, durch welche allerdings, gemäß Gleichung (13a), die erreichbare Trennstufenzahl heruntergesetzt wird.

Mit Z parallelen Rohren und $u_1 = q\, u_{10}$ erhält man für die Heizleistung Q' den q-fachen Betrag von (15c) und damit den Betrag, welcher in Teil I als Gleichung (15) und (16) angegeben wurde.

Wir haben schon in Teil I im Anschluß an die Beziehung (16) darauf hingewiesen, daß bei gegebener Länge L des Fraktionieraufsatzes und dann, wenn n_ω vorgeschrieben wird, die Heizleistung Q' und damit der Durchsatz, *vom Radius r der verwendeten Rohre, sowie vom Druck p_1, unter dem die Destillation vorgenommen wird, unabhängig wird* (wobei im Falle von Gl. [16] q *in allen Fällen* größer als 3 und daher wegen Gl. [13a] $n_\omega \leqslant \frac{2\, n_o}{3}$ gemacht werden muß).

Der Durchsatz pro Rohr wird, um die Folgerung aus Gleichung (16) zu wiederholen, sobald das verlangte n_ω unterhalb von $\frac{2\, n_o}{3}$ liegt, bei konstant gehaltenem n_ω und konstant gehaltenem L vom Druck p_1 und vom Rohrradius r_1 unabhängig. Man kann sich die Unabhängigkeit des Durchsatzes pro Rohr vom Rohrradius r_1 etwa in folgender Weise klarmachen: Wenn wir r_1 auf die Hälfte eines einmal gewählten Wertes herabsetzen, steigt die maximal erreichbare Trennstufenzahl n_o auf das Doppelte (Gl. 9), wobei aber das dem halben r_1-Wert entsprechende $u_{10}\, r_1^2\, \pi$ nach Gleichung (8) halb so groß ist als vorher. Wenn wir daher r_1 auf die *Hälfte* eines zunächst gewählten Wertes *herabsetzen*, und *gleichzeitig q verdoppeln*, so wird sowohl der Zähler als auch der Nenner von Gleichung (13a) verdoppelt, n_ω also nicht verändert. Was den Durchsatz $q\, u_{10}\, r_1^2\, \pi$ betrifft, so wird durch die Herabsetzung von r_1 auf die Hälfte wohl der Faktor $u_{10}\, r_1^2 \pi$ auf die Hälfte herabgesetzt (Gl. [8]), bei gleichzeitiger Verdopplung von q aber das Produkt $q\, u_{10}\, r_1^2\, \pi$ *ebenfalls unverändert gelassen. Bei Halbierung von r_1 mit gleichzeitiger Verdopplung von q bleibt also sowohl n_ω als der Durchsatz $u_{10}\, r_1^2\, \pi\, q$ unverändert*, oder wie wir eben sagten: Wenn wir r_1 verändern und q gleichzeitig in solcher Weise modifizieren, daß n_ω konstant bleibt, bleibt auch der Durchsatz unverändert.

Eine ähnliche Betrachtung gilt für die Unabhängigkeit der für ein vorgegebenes n_ω erforderlichen Heizleistung Q' vom *Druck*, unter dem die Destillation vorgenommen wird.

6. *Bedingungen für Eintritt der Turbulenz und der Pfropfenbildung*

a) Turbulenz tritt in kreiszylindrischen Rohren auf, sobald die REYNOLDSsche Zahl

$$Y = \frac{\varrho_1\, r_1\, u_1}{\eta_1} \geqslant 1100 \qquad (17\,a)$$

ist. ϱ_1 ist hierbei die Dichte des Dampfes in g cm^{-3}, η_1 die Viskosität des Dampfes in Poise. Wenn man in dieser Beziehung u_1 mit Hilfe von Gleichung (12) durch u_{10} und q ersetzt, hierauf für u_{10} die Beziehung (8) berücksichtigt und bekannte Beziehungen zwischen der Diffusionskonstante D_1 und der kinematischen Viskosität η_1/ϱ_1 berücksichtigt, geht die Beziehung (17a), wenn wir den Wert von q, bei welchem Turbulenz eintritt, mit q_{turb} bezeichnen, über in

$$q_{turb} = 550 \qquad (17\,b)$$

für das Eintreten von Turbulenz kritischer q-Wert

Es zeigt sich also, *daß Turbulenz unabhängig vom Rohrradius sowie unabhängig vom Druck, unter dem die Destillation vorgenommen wird, dann eintritt, wenn der in Gleichung (12) definierte Parameter q* (Faktor, um den die Translationsgeschwindigkeit des Dampfes in der Kolonne größer als die optimale Translationsgeschwindigkeit u_{10} ist) *den Wert 550 erreicht bzw. überschreitet.* Für

die Heizleistung $Q^{\cdot}_{turb}$ bei der bzw. oberhalb der in einer aus Z Rohren vom Radius r_1 bestehenden Fraktioniersäule Turbulenz eintritt, erhalten wir, indem wir den Wert (17b) in Gleichung (15) einsetzen:

$$Q^{\cdot}_{turb} = 1{,}0 \cdot 10^3\, Z\, r_1\, D_o \left(\frac{T_s}{273}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ cal/sec}$$

$$= 4{,}2 \cdot 10^3\, Z\, r_1\, D_o \left(\frac{T_s}{273}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ Watt} \qquad (17\,c)$$

Heizleistung, bei der in einer aus Z Rohren vom Radius r_1 bestehenden Fraktioniersäule Turbulenz eintritt

Auch dieser Wert ist, da die Temperatur T_1, bei der die Destillation vorgenommen wird, in Gleichung (17c) *nicht* vorkommt, unabhängig davon, ob wir die Destillation bei Atmosphärendruck oder im Vakuum vornehmen. Mit $T_s \backsim 358°$ abs, $Z = 100$ und $r_1 = 0{,}2$ cm geht Gleichung (17c) in die in Teil I angegebene Beziehung (17) über.

b) Pfropfenbildung. Die Heizleistung $Q^{\cdot}_{pfr}$, bei welcher (bei fehlender Entnahme) Bildung von Flüssigkeitspfropfen und damit ein Ertrinken der Kolonne eintritt, hängt sowohl vom Rohrradius r_1 als auch vom Druck p_1, unter dem die Destillation vorgenommen wird, ab.

Auf Grund von vorläufigen Versuchen gilt mit einer Genauigkeit von etwa 20% für eine aus Z Rohren vom Radius r_1 cm bestehende, unter einem Druck von p_1 Atmosphären betriebene Fraktionierkolonne:

$$Q^{\cdot}_{pfr} = 110\,(r_1 - 0{,}1)\, Z\, p_1^{\frac{1}{4}} \text{ cal/sec}$$

$$= 460\,(r_1 - 0{,}1)\, Z\, p_1^{\frac{1}{4}} \text{ Watt} \qquad (17\,d)$$

kritische Heizleistung für Pfropfenbildung; Kolonne aus Z Rohren vom r_1 cm bestehend; Betriebsdruck p_1 in Atmosphären gemessen; ungefähr gültig für

$$0{,}15 < r_1 < 1{,}0 \text{ cm}$$
$$0{,}01 < p_1 < 1{,}5 \text{ Atm}$$

7. *Minimales Rücklaufverhältnis*

In Teil I wurde für den Fall $\delta \ll 1$ die Beziehung (19) für das minimale Rücklaufverhältnis angegeben; jene Formel geht in dem praktisch oft interessierenden Fall, daß $\gamma_e \backsim 1$ gefordert wird, in die noch einfachere Beziehung

$$H = \frac{1}{\gamma_o \delta} \qquad (19\,a)$$

für $\delta \ll 1$; $\gamma \backsim 1$; γ_o beliebig

über.

Die Beziehungen (19) und (19a) werden *ungültig*, wenn der Trennparameter δ *nicht* klein gegenüber 1 ist. Wie *l.c. III* auseinandergesetzt wurde, gilt in diesem Falle anstelle von Gleichung (19) die *allgemeinere* Beziehung:

$$H = \frac{1}{e^{\delta} - 1} \cdot \frac{\gamma_e - \gamma_o}{\gamma_o\,(1 - \gamma_o)} + \frac{\gamma_e - \gamma_o}{\gamma_o} \qquad (19\,b)$$

minimales Rücklaufverhältnis; γ_o, γ_e und δ beliebig

Über das Zustandekommen eines minimalen Rücklaufverhältnisses. Physikalisch ist das Auftreten eines minimalen Rücklaufverhältnisses H dadurch bedingt, daß am untern Ende der Kolonne in Abb. 4a pro Sekunde

$$r_1^2\, \pi\, u_1\, C_1\, \gamma_{o,\,Dampf} \qquad (19\,c)$$

Mol der leichtflüchtigen Komponente pro Zeiteinheit in das Rohr hineinkommen, während $r_1^2\, \pi\, u_1\, C_1 \frac{R}{R+1}$ Mol Substanz mit der Konzentration

$$\gamma_{o,\,Wand} = \frac{\gamma_{o,\,Dampf}}{\gamma_{o,\,Dampf} + e^{\delta}\,(1 - \gamma_{o,\,Dampf})} \qquad (19\,d)$$

an leichtflüchtiger Komponente (siehe Gl. [3]), also

$$r_1^2\, \pi\, u_1\, C_1 \frac{\gamma_{o,\,Dampf}}{\gamma_{o,\,Dampf} + e^{\delta}(1 - \gamma_{o,\,Dampf})} \cdot \frac{R}{R+1} \qquad (19\,e)$$

Mol der leichter flüchtigen Substanz wieder in die Blase zurückkehren.

Nur die der Differenz der Gleichungen (19c) und (19e) entsprechende Menge an leichtflüchtiger Komponente kann am obern Ende der Kolonne (durch das Rohr E der Abb. 4a) als Trenngut (in der dort vorhandenen Konzentration γ_e) entnommen werden. Auch mit einer noch so gut trennenden Kolonne läßt sich am obern Ende nicht mehr an leichtflüchtiger Komponente herausnehmen, als von unten her an dieser Komponente effektiv in den Apparat eingeführt wird. Aus dieser Überlegung ist das Auftreten eines von der Ausgangskonzentration γ_o, dem Trennfaktor δ sowie der Entnahmekonzentration γ_e abhängigen *minimalen Rücklaufverhältnisses* verständlich.

Die Überlegung zeigt gleichzeitig, daß die Gleichungen (19) und (19a,b) *auch in den Fällen, in denen der Trennparameter δ von γ abhängt* (also bei nicht idealen Gemischen), *Gültigkeit haben*, und zwar in der Weise, daß für das minimale Rücklaufverhältnis H gemäß den Gleichungen (19) und (19a,b) *der δ-Wert maßgebend ist, welcher am untern Kolonnenende* (da, wo der Dampf aus der Blase in die eigentliche Fraktioniersäule eintritt) vorhanden ist.

Allgemein, so z. B. bei einer Abtriebsäule, ist bei der Anwendung der Gleichungen (19) und (19a,b) *der δ-Wert einzusetzen, welcher an der Stelle, an welcher die Frischsubstanz in die Fraktioniersäule eingeführt wird, vorhanden ist.*

8. *Formeln für den Einfluß des Rücklaufverhältnisses auf die Trenngüte*

Die in Teil I als Gleichung (18) bezeichnete Beziehung lautet[21] *(l.c. III)*:

$$n_\omega = -\frac{p+r}{p-g} \ln \frac{p-\gamma_e}{p-\gamma_o} + \frac{g+r}{p-g} \ln \frac{\gamma_e - g}{\gamma_o - g} \qquad (18\,a)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$r = \frac{R}{(R+1)\,(e^{\delta} - 1)} - \frac{\gamma_e}{R+1} \qquad (18\,b)$$

[21] Siehe auch *l.c. II*. Für in der Literatur beschriebene ähnliche Beziehungen siehe auch E. H. Smoker, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. *34*, 165, 583 (1938). Weitere Literatur siehe bei A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IV (Distillation), Interscience Publishers, Inc., New York 1951.

$$p = \frac{1}{2}\left[\frac{1+(\gamma_e+R+1)\,(e^\delta-1)}{(R+1)\,(e^\delta-1)} + \sqrt{\frac{[1+(\gamma_e+R+1)\,(e^\delta-1)]^2-4\,\gamma_e\,e^\delta\,(e^\delta-1)\,(R+1)}{(R+1)^2\,(e^\delta-1)^2}}\right] \tag{18c}$$

$$g = \frac{1}{2}\left[\frac{1+(\gamma_e+R+1)\,(e^\delta-1)}{(R+1)\,(e^\delta-1)} - \sqrt{\frac{[1+(\gamma_e+R+1)\,(e^\delta-1)]^2-4\,\gamma_e\,e^\delta\,(e^\delta-1)\,(R+1)}{(R+1)^2\,(e^\delta-1)^2}}\right] \tag{18d}$$

Wie in Teil I bei Besprechung von Abb. 6 und im Zusammenhang mit Gleichung (20) festgestellt wurde, ist auf Grund dieser Beziehungen, in denen auch die Forderung des minimalen Rücklaufverhältnisses (Gl. [19], Teil I) implizite enthalten ist, allgemein festzustellen, daß erhebliche Trennungen, d. h. erhebliche Unterschiede zwischen γ_o und γ_e, nur dann erzielt werden, wenn das Produkt aus Rücklaufverhältnis R und Trennparameter δ wesentlich größer als 1 ist (Gl. [20]). In diesem wichtigen Falle vereinfacht sich Gleichung (18a) zu:

$$n_\omega = n_{eff} + \frac{1}{\delta}\ln\frac{1-\dfrac{\gamma_e-\gamma_o}{1-\gamma_o}\cdot\dfrac{1}{R\delta}}{1-\dfrac{\gamma_e-\gamma_o}{\gamma_o(1-\gamma_o)}\cdot\dfrac{1}{R\delta}} \tag{20a}$$

für $q \geqslant 2$, $\delta \ll 1$; $R\delta \gg 1$, γ_o und γ_e beliebig

Anstelle der Gleichung (20a) kann auch, indem (19) in diese Gleichung eingesetzt wird, geschrieben werden:

$$n_\omega = n_{eff} + \frac{1}{\delta}\ln\frac{1-\gamma_o\dfrac{H}{R}}{1-\dfrac{H}{R}} \tag{20b}$$

$q \geqslant 2$, $\delta \ll 1$, $R\delta \gg 1$; γ_o und n_{eff} beliebig

Aus dieser Beziehung ist besonders klar ersichtlich, daß n_ω für $H = R$ unendlich wird.

Einige weitere Fälle, in welchen sich Gleichung (18a) stark vereinfacht, seien im folgenden angegeben:

Falls $\gamma_o \ll 1$, $\gamma_e \sim 1$ gemacht wird, d. h. wenn wir von einer *kleinen* Ausgangskonzentration γ_o ausgehend praktisch reines Endprodukt erzielen wollen, so ist dies nach Gleichung (19) nur möglich, wenn $R\delta\gamma_o \geqslant 1$ ist; aus Gleichung (20a) wird in diesem Falle:

$$n_\omega = n_{eff} + \frac{1}{\delta}\ln\frac{\gamma_o R\delta}{\gamma_o R\delta - 1} \tag{20c}$$

für $q \geqslant 2$, $\delta \ll 1$; $\gamma_o \ll 1$, $R\delta\gamma_o \geqslant 1$, $\gamma_e \simeq 1$

In ähnlicher Weise wird

$$n_\omega = n_{eff} + \frac{H}{R\delta}(1-\gamma_o) \tag{20d}$$

für $q \geqslant 2$, $\delta \ll 1$, $R\delta \gg 1$, $\gamma_o \simeq \frac{1}{2}\gamma_e$ beliebig

Wenn wir die Bedingung $R\delta \gg 1$ fallen lassen und $\gamma_e \ll 1$ voraussetzen, ein Fall, der bei der Prüfung von Fraktionierkolonnen durch ideale Testgemische (beispielsweise durch Anreicherung von Isotopen) praktisch vorkommt, gilt:

$$n_\omega = \frac{R}{1+(R+1)\,\delta}\ln\frac{\gamma_e-\dfrac{\gamma_e}{1+(R+1)\,\delta}}{\gamma_o-\dfrac{\gamma_e}{1+(R+1)\,\delta}} \tag{20e}$$

gültig für $q \geqslant 2$, $\delta \ll 1$, $R\delta$ beliebig, $\gamma_o \ll 1$, $\gamma_e \ll 1$

und unter ähnlichen Bedingungen hinsichtlich $R\delta$, aber mit $\gamma_e \cong 1$:

$$n_\omega = \frac{R}{(R\delta-1)+\dfrac{2R\delta(1-\gamma_e)}{R\delta-1}}\ln\left[\frac{\dfrac{1-\gamma_e}{R\delta-1}+(1-\gamma_o)\;\gamma_e-\dfrac{1+\delta}{(R+1)\delta}+\dfrac{1-\gamma_e}{R\delta-1}}{\dfrac{1-\gamma_e}{R\delta-1}+(1-\gamma_e)\;\gamma_o-\dfrac{1+\delta}{(R+1)\delta}+\dfrac{1-\gamma_e}{R\delta-1}}\right] \tag{20f}$$

gültig für $q \geqslant 2$, $\delta \ll 1$, $R\delta$ beliebig, γ_o beliebig, $\gamma_e \cong 1$

Als weitere, relativ einfache, für $R\delta \ll 1$ gültige Beziehung sei noch erwähnt:

$$n_\omega = R\ln\frac{\gamma_e R\delta}{\gamma_o R\delta - \dfrac{\gamma_e-\gamma_o}{1-\gamma_o}} \tag{20g}$$

für $q \geqslant 2$, $R\delta \ll 1$, $\delta \ll 1$; γ_o beliebig

Für die formelmäßige Darstellung einiger weiterer Spezialfälle sei auf *l.c. III* verwiesen.

9. Graphisches Verfahren zur Ermittlung von n_ω bei nicht konstantem Trennparameter δ und endlichem Rücklaufverhältnis R

Zur Ermittlung der Betriebszahl n_ω bei *von γ abhängigem* δ leistet ein in der Destillierpraxis gebräuchliches *graphisches* Verfahren von McCabe und Thiele[22] sehr gute Dienste, hauptsächlich wenn es sich um relativ leichttrennbare Gemische handelt, die nicht eine zu hohe Zahl an Trennstufen erfordern ($n_{eff} \sim < 50$). Das Verfahren sei anhand der Abb. 18 kurz erläutert. Für eine eingehendere Diskussion sei auf die Originalliteratur[22] verwiesen.

Der Abb. 18 ist dieselbe Gleichgewichtskurve wie der Abb. 16 zugrunde gelegt. Die bei endlichem Rücklaufverhältnis R maßgebende Arbeitsgerade *(operation line)* ergibt sich aus der in jedem Querschnitt der Kolonne herrschenden *Stoffbilanz* 1. zwischen sekundlich aufströmender Dampfmenge A' (in welcher am Orte des betrachteten Querschnitts der Molenbruch an leichtflüchtigem gleich γ_D ist), 2. der sekundlich abströmenden Flüssigkeitsmenge Φ' (mit γ_F) und 3. der sekund-

[22] W. L. McCabe und E. W. Thiele, Ind. Eng. Chem. 17, 605 (1925).

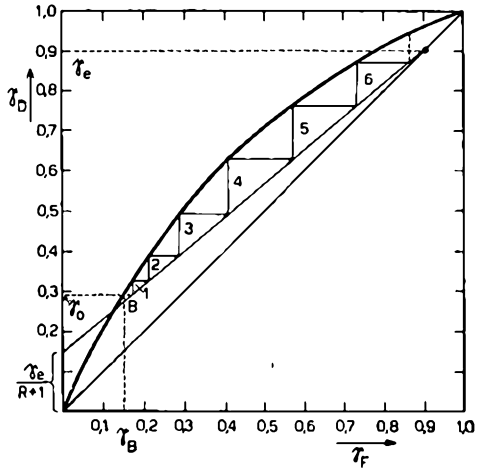


Abb. 18. Beispiel für graphische Methode (von McCabe und Thiele) zur Ermittlung der für den Übergang von γ_o auf γ_e bei vorgeschriebenem Rücklaufverhältnis R erforderlichen Betriebszahl n_ω. Dem Beispiel ist die bereits in Abb. 16 betrachtete Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtskurve (γ_D als Ordinate, γ_F als Abszisse) zugrunde gelegt. Die Ermittlung des erforderlichen n_ω ist angedeutet für den Fall $R = 5$; $\gamma_o = 0{,}29$; $\gamma_e = 0{,}9$.

lichen Entnahme E' (mit γ_e) am obern Ende der Kolonne. Es gilt dann

$$\gamma_D \Delta' = \gamma_F \Phi' + \gamma_e E' \qquad (20\,h)$$

oder

$$\gamma_D = \frac{\Phi'}{\Phi' + E'} \gamma_F + \frac{E'}{\Phi' + E'} \gamma_e = \frac{R}{R+1} \gamma_F + \frac{1}{R+1} \gamma_e \qquad (20\,i)$$

(20i) ist die Gleichung der in Abb. 18 eingezeichneten Arbeitsgeraden mit der Steigung $\operatorname{tg}\varphi = \frac{R+1}{R}$ und dem Abschnitt $\frac{\gamma_e}{R+1}$ auf der Ordinate. γ_e ist die gewünschte Destillatkonzentration. γ_e liegt auf der 45°-Linie unter der Voraussetzung, daß dem Rücklaufkühler keine zusätzliche Fraktionierwirkung zukommt. Eine relativ einfache Überlegung, die sich am übersichtlichsten mit einer Bodenkolonne anstellen läßt, auf die wir hier nicht näher eintreten wollen, zeigt nun, daß sich die Betriebszahl n_ω durch Abzählen der Stufen zwischen Gleichgewichtskurven und Arbeitsgerade ergibt, wobei die Stufenkurve bei γ_o beginnt und bis zur Erreichung von γ_e fortgesetzt wird. In unserm Fall ist zur Anreicherung von $\gamma_B = 0{,}15$; $\gamma_o = 0{,}29$ auf $\gamma_e = 0{,}90$ eine Fraktionierkolonne mit $n_\omega \sim 6{,}5$ nötig bei $R = 5$. Das minimale Rücklaufverhältnis für diese Trennung ergäbe sich aus dem Ordinatenabschnitt der durch γ_e (auf der 45°-Linie) und γ_o (auf der Gleichgewichtskurve) zu ziehenden Geraden zu $H = 4{,}3$.

Wichtig ist vor allem, daß dieses Verfahren für *beliebige Gestalt* der Gleichgewichtskurve anwendbar ist.

10. *Hinweis auf Besonderheiten der zwischen γ_o, γ_e, δ, R, n_ω und n_{eff} bestehenden Zusammenhänge*

(Zur Diskussion von Abb. 7 und 8)

Auf die Tatsache wurde schon hingewiesen, daß wir auf Grund von Gleichung (18) bzw. (18a) die Betriebszahl n_ω angeben können, also (nach Gl. 14) die Abmessungen der Fraktioniersäule sowie die Destilliergeschwindigkeit, welche wir anwenden müssen, um von einer beliebigen gegebenen Ausgangskonzentration γ_o zu einer gewünschten Endkonzentration γ_e zu gelangen. Anhand der Abb. 6 wurde in diesem Zusammenhang insbesondere auf das minimale Rücklaufverhältnis hingewiesen.

In Abb. 7 und 8, auf deren Diskussion wir nachstehend zurückkommen, ist als Ordinate anstelle von n_ω die Größe n_{eff} (zu berechnen aus γ_o und γ_e mit Hilfe der Gl. [6]), gegen das Rücklaufverhältnis R (Abszisse) aufgetragen. Im Falle der Abb. 7 ist eine *sehr* große Kolonnenhöhe, nämlich der Fall $n_\omega = \infty$, vorausgesetzt. Im Falle sämtlicher in dieser Abbildung eingetragener Kurven ist $\delta = 10^{-4}$ vorausgesetzt. Die einzelnen Kurven unterscheiden sich durch verschiedene Wahl der Ausgangskonzentration γ_o.

Wir bemerken, daß im Falle $\gamma_o = 10^{-1}$ die effektive Trennstufenzahl bei $R = 10^5$ praktisch genommen senkrecht nach ∞ ansteigt. Wenn n_{eff} nach ∞ ansteigt, heißt das (nach Gl. [6a]), daß *reines Endprodukt*, also $\gamma_e = 1$, erzielt wird. Der genannte, für die Kurve $\gamma_o = 0{,}1$ charakteristische Wert $R = 10^5$ ist anderseits, wie man der Gleichung (19) entnehmen kann, gleich dem für $\gamma_o = 10^{-1}$, $\delta = 10^{-4}$, $\gamma_e = 1$ charakteristischen minimalen Rücklaufverhältnis. Die senkrecht verlaufenden Teile der Kurven von Abb. 7 zeigen somit nochmals, daß eine *völlige* Trennung, d. h. ein Produkt mit $\gamma_e = 1$, auch mit einer *sehr guten* Kolonne (mit $n_\omega = \infty$) *nicht* erzielt werden kann, wenn das Rücklaufverhältnis R nicht größer als das der Gleichung (19) oder (19a) entsprechende minimale Rücklaufverhältnis gemacht wird. Ein Vergleich der für verschiedene Werte von γ_o in Abb. 7 eingetragenen Kurven zeigt übrigens, daß beim *selben* Wert von R, etwa bei $R = 2 \cdot 10^5$ (und mit $n_\omega = \infty$) im Falle $\gamma_o = 0{,}5$ oder $\gamma_o = 0{,}1$ ein Wert $n_{eff} = \infty$ erzielt wird, für den Wert $\gamma_o = 10^{-3}$ und alle *kleineren* γ_o-Werte dagegen nur ein n_{eff}-Wert der ungefähren Größe $2 \cdot 10^4$. Ob also die im Grunde vorhandene unendliche Trennstufenzahl der Kolonne ausgenützt wird oder nicht, hängt vom Rücklaufverhältnis, bei gegebenem Rücklaufverhältnis aber wiederum von der Ausgangskonzentration γ_o ab.

Wenn das Rücklaufverhältnis klein gemacht wird (in Abb. 7 im Bereich $0 < R < 5 \cdot 10^3$), wird $n_{eff} = R$, unabhängig von γ_o und unabhängig von n_ω.

In Abb. 8 ist nochmals n_{eff} als Ordinate (in logarithmischem Maßstabe) gegen R (ebenfalls in logarithmischem Maßstabe) aufgetragen. Für alle Kurven ist der Fall $\gamma_o = 0{,}5$ zugrunde gelegt. Für die ausgezogenen Kurven ist δ gleich 10^{-4} gesetzt (also so wie in Abb. 7), für die gestrichelten Kurven dagegen $\delta = 10^{-3}$. Für die *stark* ausgezogenen Kurven ist der Fall $n_\omega = \infty$, für die übrigen ausgezogenen Kurven (sowie für einen Teil der punktierten Kurven) der Fall verschiedener Werte von n_ω zugrunde gelegt. Es sind dies der Reihe nach die Werte $n_\omega = 10^6$, 10^5, 10^4, 10^3 und 10^2. Man erkennt wieder, daß bei genügend großem Rücklaufverhältnis R die Größe n_{eff} gleich der Betriebszahl n_ω wird, daß aber bei kleineren Werten von R die Größe $n_{eff} < n_\omega$ wird. Die genaue Art des bei fallendem R erfolgenden Absinkens des n_{eff}-Wertes hängt, wie der Vergleich der ausgezogenen mit der punktierten Kurve im Falle $n_\omega = 10^6$ zeigt, bei gegebenem γ_o vom Trennparameter δ ab, während in Abb. 7 die Abhängigkeit dieses Abfalls von der Größe der Ausgangskonzentration γ_o bei gleichbleibendem δ zum Ausdruck gekommen war. Ein Vergleich der für $n_\omega = 10^2$ mit der für $n_\omega = 10^6$ gültigen Kurve der Abb. 8 zeigt, daß die Art und Weise, wie n_{eff} vom Wert n_ω (für $R = \infty$) auf einen Wert $n_{eff} = R$ (für kleine Werte von R) absinkt, relativ einfach sein kann (Fall $n_\omega = 10^2$) oder auch relativ kompliziert (Fall $n_\omega = 10^6$. Im letztern Falle (für $n_\omega = 10^6$) besteht die in doppelt logarithmischem Maßstabe gezeichnete Kurve im wesentlichen aus drei stetig aneinander sich anschließenden, fast geradlinig verlaufenden Stücken; ein erstes, von $R = 0$ bis bis $R = \frac{1}{\delta}$ reichendes Stück verläuft mit einer Neigung von 45°; an dieses Stück schließt sich ein zweiter, fast senkrecht verlaufender und dann ein dritter, waagrecht verlaufender Teil an.

Ein Vergleich der ausgezogenen Kurven etwa im Bereich $R = 3 \cdot 10^3$ bis $R = 2 \cdot 10^4$ zeigt, wie eine *kleine* Änderung des Rücklaufverhältnisses R (wie gesagt von 3 auf $2 \cdot 10^4$) im Falle $n_\omega = 10^6$ einen Abfall der effektiven Trennstufenzahl n_{eff} von 10^6 auf fast 10^4, also einen Abfall um fast einen Faktor 100, zur Folge hat, daß aber die *selbe* Änderung von R, wenn $\delta = 10^{-3}$ anstatt 10^{-4} ist oder wenn $n_\omega = 10^3$ anstatt 10^6 ist, *überhaupt nichts* ausmacht.

Diese Beispiele zeigen, daß es einen einfachen und generellen Zusammenhang zwischen n_{eff}, n_ω und R *nicht* gibt, wobei trotzdem der Zusammenhang quantitativ durch die Gleichung (18a) beschrieben wird. Einfache Beziehungen gelten nur in beschränkten Gebieten, in Spezialfällen, von denen im vorstehenden einige angegeben wurden (Gl. [20a] bis [20g]). Für die praktische Durchführung von Stofftrennungen wird man R so klein wie möglich, d.h. die Entnahme so groß wie möglich machen, jedoch so, daß n_{eff} nicht wesentlich unter n_ω zu liegen kommt. Als *grobe* Regel kann gelten, daß das Rücklaufverhältnis R etwa 1,5- bis 2mal so groß als das minimale Rücklaufverhältnis (Gl. [19] oder [19a]) gemacht werden soll. Der dabei eintretende Verlust an Trennstufen (Differenz $n_\omega - n_{eff}$) kann z.B. aus Gleichung (20b) (Teil II) entnommen werden.

11. Einfluß des Diffusionswiderstandes der Flüssigkeit auf n_ω und n_{eff}

Die Beziehung (14) bzw. (14f) (Teil II) für n_ω gilt, wie angegeben, unter der Bedingung, daß die für die Einstellung des Einzeleffekts im ruhend gedachten System notwendige Zeit τ_{quer} durch den Diffusionswiderstand im Dampf (bzw. durch den Diffusionswiderstand im Dampf und den Übergangswiderstand zwischen Dampf und Flüssigkeit) bestimmt wird, daß also der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit zu τ_{quer} nicht wesentlich beiträgt.

Falls für τ_{quer} auch der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit mitbestimmend ist, wird n_ω, also die Trennstufenzahl bei fehlender Entnahme, durch Gleichung (14c) oder (14d) (Teil II) gegeben. Falls wir zu *endlicher* Entnahme übergehen, so wird, besonders wenn die Entnahme *erheblich* wird, die Dicke a_2 der Flüssigkeitsschicht und die Strömungsgeschwindigkeit u_2 der Flüssigkeit gegenüber dem Falle fehlender Entnahme geändert, während die Strömungsgeschwindigkeit u_1 des Dampfes ungeändert bleibt. Damit ist einzusehen, daß a_2, wenn a_1 und u_1 gegeben sind, *eine Funktion des Rücklaufverhältnisses* R wird und daß damit auch die in Gleichung (14d) rechts stehende Größe keine vom Rücklaufverhältnis unabhängige Größe mehr sein kann. Wenn indessen der Trennparameter δ klein ist, so wird das Rücklaufverhältnis bei den für die praktische Destillation in Frage kommenden Betriebsbedingungen so groß, daß die Dicke a_2 der Flüssigkeitsschicht und deren Strömungsgeschwindigkeit u_2 praktisch genommen gleich den für $R = \infty$ geltenden Werten wird. In diesem Falle, also dann, wenn bei kleinem Trennfaktor δ eine gute Trennung verlangt und das Rücklaufverhältnis entsprechend groß gemacht wird, kann dem Diffusionswiderstand der Flüssigkeit und weiteren Austauschwiderständen dadurch Rechnung getragen werden, daß anstelle des Ausdruckes (14b) der Ausdruck (14c) oder (14d) benützt wird. Sobald indessen, wenn δ klein ist, auch *das Rücklaufverhältnis R klein gemacht wird*, was natürlich eine mögliche, wenn auch nicht empfehlenswerte Maßnahme ist, so ist a_2 in Gleichung (14c und d) durch eine von u_1, a_1 und R *abhängige* Größe zu ersetzen. Da die Schichtdicke a_2 der Flüssigkeit mit abnehmendem R immer kleiner wird, findet mit abnehmendem R ein Übergang von (14c) zu (14b) statt.

12. Einstelldauer der Trenneffekte

Hinsichtlich der Zeit, welche von Versuchsbeginn verstreicht, bis zu dem Augenblick, in welchem die der Gleichung (6a) entsprechende Vervielfachung des Einzeleffekts erreicht ist, unterscheiden wir, wie bereits in Teil I angedeutet wurde, zwei Fälle.

a) Zeit $\mathbf{T_a}$

$\mathbf{T_a}$ ist die Zeit, welche von Versuchsbeginn an verstreicht, bis die in der Kolonne befindliche Substanz (Dampf im Rohr G der Abb. 3 oder 4a *und* Flüssigkeitsfilm der Dicke a_2 an der Wand *als in sich abgeschlossenes System* das Gleichgewicht hinsichtlich der Verteilung der leichten und schweren Komponenten auf die Teile des Rohres G erreicht hat. Der Definition der Zeit T_a liegt also die Annahme zugrunde, daß die Menge des in der Blase befindlichen Substanzgemisches gegenüber der Menge der in der Kolonne befindlichen Substanz *vernachlässigbar klein sei*, bzw. daß die an der Wand nach unten strömende Flüssigkeit am untern Ende des Rohres G fortlaufend verdampft wird und daß diesem Dampfe keine weitere aus der Blase stammende Substanz zugemischt wird. In disem Falle ist die Einstelldauer T_a gleich der Zeit, welche ein im Gemisch vorhandenes Molekül im Mittel benötigt, um durch Diffusion und Konvektion von einem Ende der Fraktioniersäule zum andern zu gelangen.

Die so definierte Einstelldauer T_a ist, wie schon in Teil I angegeben wurde, gleich

$$\mathbf{T_a} = \frac{L^2}{2 D_1 q^2} \qquad (21)$$

Hierbei ist L die Höhe des Rohres G in Abb. 3, während D_1 die durch die Gleichungen (10) und (10a) näher beschriebene Diffusionskonstante im Dampf und q den Faktor angibt, um den die Strömungsgeschwindigkeit u_1 des Dampfes größer als die optimale Strömungsgeschwindigkeit u_{10} ist (Gleichung [12]).

Die Zeit T_a stimmt in vielen Fällen *nicht* mit der Zeit überein, nach welcher bei einer praktischen Destillation das Endprodukt in der Konzentration γ_0 entnommen werden kann, wenn der Blaseninhalt groß und demgemäß γ_0 während der Einstellung von γ_e konstant bleibt. Dies erkennt man besonders dann, wenn γ_0 klein ist: Wenn γ_0 klein und n_{eff} groß ist, wird sich innerhalb der Zeit T_a die zu Versuchsbeginn in der Kolonne vorhandene Substanz räumlich so verteilen, daß sich die leichtflüchtige Komponente weitgehend im allerobersten Teil der Kolonne befindet, während die untern Teile der Kolonne die leichtflüchtige Substanz nur noch spurweise, in einer Konzentration, welche *viel kleiner als* γ_0 ist, enthalten. Dieser Zustand würde sich nicht mehr ändern, wenn von der Blase her keine neue Substanz zugeführt würde; er wird sich aber *sehr stark* ändern, wenn aus der Blase weitere Substanz mit der Konzentration γ_0 in die Kolonne eintritt.

b) Zeit $\mathbf{T_b}$

Wir haben also *neben* dem Fall T_a den *weiteren* Fall zu betrachten, daß sich in der Blase B der Abb. 3 eine *große Menge an Ausgangssubstanz* befindet, welche die leichtflüchtige Komponente in der Konzentration γ_0 enthält. Als T_b bezeichnen wir die Zeit, welche von Versuchsbeginn (Zustand Abb. 4a) verstreicht, bis in der *gesamten* Kolonne eine Verteilung vorliegt, bei welcher die leichtflüchtige Komponente im Dampf am untern Ende der Kolonne die Konzentration γ_0, am obern die der Gleichung (6) entsprechende Konzentration γ_e besitzt. In dem so gekennzeichneten *Endzustand* befindet sich in der Kolonne eine unter Umständen *weit größere*

Menge an leichtflüchtiger Substanz, als es im Ausgangszustande (Abb. 4a) *der Fall gewesen war.*

Ist J die Menge des im Dampfraum und der Flüssigkeitsschicht in der Kolonne befindlichen Substanz (in der angelsächsischen Literatur als *hold up* bezeichnet) in Gramm und J/M die Menge der in der Kolonne befindlichen Substanz in g Mol, γ die *mittlere relative molare Konzentration* an leichtflüchtiger Komponente im *hold up* in dem der Zeit $\mathbf{T}_b$ entsprechenden Endzustande, so enthält der *hold up* im Zeitpunkte $\mathbf{T}_b$

$$\frac{J}{M}\,\bar{\gamma} \qquad (22\,a)$$

Mol der leichtflüchtigen Substanz gegenüber

$$\frac{J}{M}\,\gamma_o \qquad (22\,a')$$

Mol im Ausgangszustande (Zustand Abb. 4a). *Der Endzustand kann frühestens dann verwirklicht sein, wenn die der Differenz von (22a) und (22a') entsprechende Anzahl*

$$\frac{J}{M}\,(\bar{\gamma} - \gamma_o) \qquad (22\,b)$$

von Gramm-Molekülen der leichtflüchtigen Substanz *der Kolonne zugeführt worden ist.*

α) Rohe Abschätzung: Für eine rohe Abschätzung können wir die *mittlere Konzentration* $\bar{\gamma}$ *der leichtflüchtigen Komponente* in der Kolonne nach Erreichung des Endzustandes gleich

$$\bar{\gamma} = \frac{\gamma_o + \gamma_e}{2} \qquad (22\,c)$$

Näherung

setzen. Der *genaue* Wert von $\bar{\gamma}$ kann größer oder kleiner als dieser Näherungswert sein; er ist unten als Gleichung (22o) wiedergegeben.

Die im Fraktionieraufsatz befindliche Substanzmenge, d. h. der *hold up* J, ist in den meisten Fällen praktisch genommen gleich der Substanzmenge, welche *als Flüssigkeitsfilm* der Dicke a_2 die Innenwand des Rohres G von Abb. 3 benetzt. Ist ϱ_2 die Dichte der Flüssigkeit, so ist also für eine aus Z Rohren vom Radius r_1 und der Länge L bestehende Fraktioniersäule in roher Näherung

$$J = 2\,r_1\,\pi\,a_2\,\varrho_2\,L\,Z \qquad (22\,d)$$

hold up, von Flüssigkeitsfilm herrührend

a_2 selber hängt u. a. von der Viskosität der Flüssigkeit und von der Destilliergeschwindigkeit, also von u_1, ab. Eine genaue Formel für a_2 ist unten als Gleichung (22q) angegeben. Bei «normalen» Substanzen, welche bei der Destillationstemperatur im flüssigen Zustande eine Viskosität von ungefähr $\eta_2 = 10^{-3}$ Poise und eine Dichte $\varrho_2 \sim 1$ g/cm^{-3} besitzen, kann als rohe Schätzung $a_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ cm (zwei Hundertstelmillimeter) gesetzt werden. Als rohe Näherung für den *hold up*[23] der aus Z Rohren der Länge L bestehenden Kolonne erhält man dann

$$J = 1{,}3 \cdot 10^{-2}\,L\,Z\,r_1 \qquad (22\,d')$$

im Fraktionieraufsatz befindliche Substanzmenge in Gramm; rohe Näherung

[23] Für Abschätzungen des *hold up* im allgemeinen siehe z. B. A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IV (Distillation), S. 116, New York 1951.

wobei die Rohrlänge L und der Rohrradius r_1 in cm zu messen sind. Für eine Fraktioniersäule, welche aus 100 Rohren von 2 m Länge und 0,2 cm innerem Radius besteht, wäre also nach dieser Schätzung $J = 50$ g oder 0,5 g pro Rohr.

Die Menge an leichtflüchtiger Substanz, welche der Kolonne pro Zeiteinheit *effektiv zugeführt* wird, wenn während der Zeit $\mathbf{T}_b$ keine Entnahme am obern Ende der Kolonne getätigt wird, ist gleich

$$\frac{F'}{M}\,(\gamma_o - \gamma_{o,w}) \qquad (22\,e)$$

wenn

$$F' = r_1^2\,\pi\,u_1\,\varrho_1\,Z \qquad (22\,f)$$

die Menge an Frischsubstanz in g/sec bedeutet, welche der Kolonne in Form von Dampf (der Dichte ϱ_1) pro Zeiteinheit am untern Ende der Kolonne zugeführt wird, γ_o die relative Konzentration an leichtflüchtiger Substanz beim Eintritt des Dampfes aus der Blase in die Kolonne und $\gamma_{o,w}$ die relative Konzentration des am untern Ende der Kolonne an der Wand befindlichen Kondensates und M wiederum das Molgewicht der leichtflüchtigen Komponente bedeutet.

$\gamma_{o,w}$ ist dabei nach Gleichung (19d) für den Fall kleiner Werte des Trennparameters δ gleich

$$\gamma_{o,w} = \gamma_o - \gamma_o\,(1 - \gamma_o)\,\delta \qquad (22\,g)$$

Die Einstelldauer $\mathbf{T}_b$ ergibt sich jetzt als Quotient von (22b) und (22e) zu

$$\mathbf{T}_b = \frac{J}{F'}\,\frac{\bar{\gamma} - \gamma_o}{\gamma_o - \gamma_{o,w}} \qquad (22\,h)$$

Einstelldauer, genauer Ausdruck

und, wenn wir für J und $\bar{\gamma}$ die rohen Näherungen (22d) und (22b) benützen und einen kleinen Trennparameter δ voraussetzen (Gl. [22g]):

$$\mathbf{T}_b = 2 \cdot 10^{-3}\,\frac{L}{r_1}\,\frac{1}{\varrho_1\,u_1}\,\frac{\gamma_e - \gamma_o}{\gamma_o\,(1-\gamma_o)}\,\frac{1}{\delta} \qquad (22\,i)$$

Einstelldauer, rohe Näherung; $a_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ cm, $\varrho_2 = 1$ gesetzt

Setzen wir hierin $\gamma_e \cong 1$, so wird

$$\mathbf{T}_b = 2 \cdot 10^{-3}\,\frac{L}{r_1}\,\frac{1}{\varrho_1\,u_1}\,\frac{1}{\gamma_o\,\delta} \qquad (22\,k)$$

rohe Näherung; $a_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ cm, $\varrho_2 = 1$, $\gamma_e \cong 1$ gesetzt

Wenn wir nur nochmaligen Vereinfachung nach Gleichung (12) $u_1 = q\,u_{10}$ setzen, u_{10} aus den Gleichungen (8) und (10) einsetzen, ein Molekulargewicht $M = 100$ annehmen und die Dampfdichte ϱ_1 entsprechend gleich $p \cdot 100/\mathbf{R}T$; D_{10} (nach Abb. 5) gleich $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ und δ aus Gleichung (5c) einsetzen und eine Siedetemperatur, welche in der Nähe von 100 °C liegt, annehmen, so wird:

$$\mathbf{T}_b = \frac{280\,L}{\Delta\,T_s\,\gamma_o\,q}\ \text{sec} \qquad (22\,l)$$

rohe Näherung

wobei L die Höhe der Fraktioniersäule in cm, γ_o die relative Ausgangskonzentration in der Blase, $\Delta\,T_s$ die Siedepunktsdifferenz der Komponenten bei Atmosphärendruck ist und q der Faktor, um den die Destillationsgeschwindigkeit größer als die optimale Geschwindigkeit u_{10} (Gleichung [8]) gemacht wird. Für $q = 10$, $\gamma_o = 0{,}1$;

$\Delta T_s = 1\,°C$, $L = 200$ cm würde man also eine Einstelldauer T_b von ungefähr 16 Stunden und bei größerer Kolonnenlänge entsprechend längere Zeiten erhalten.

Selbstverständlich ist (22 l) eine rohe Näherung. Sie zeigt, daß die Einstellzeit, insbesondere wenn γ_o klein ist, erheblich werden kann, so daß es sich in vielen Fällen empfiehlt, auf die genauere Beziehung (22h) bzw. auf die weiter unten angegebenen, genaueren Formeln zurückzugreifen.

Es mag noch erwähnt werden, daß für die Einstelldauer T_b die Größe $\gamma_o - \gamma_{o,w}$ ([22g] bzw. [19d]), d.h. die *Differenz* in der relativen Konzentration γ_o des Dampfes und $\gamma_{o,w}$ der Flüssigkeit *an der Eintrittstelle des Dampfes in die Fraktioniersäule* maßgebend ist. Entscheidend ist damit (bei Anwendung der Gl. [22i und h]) der Trennfaktor δ bzw. die Differenz $\gamma_o - \gamma_{o,w}$, welche am unteren Kolonnenende tatsächlich vorhanden ist, unabhängig davon, ob ein athermisches Gemisch vorliegt, d.h. ob δ in allen Teilen der Kolonne denselben Wert behält oder nicht.

Eine Feststellung ähnlicher Art haben wir vorstehend in Abschnitt 7 bei der Beurteilung des minimalen Rücklaufverhältnisses gemacht. Auch dort war der an der Eintrittstelle der Frischsubstanz in die Kolonne vorhandene δ-Wert maßgebend.

β) Genauere Bestimmung von T_b*:* Für die Einstelldauer T_b, d.h. für die Zeit, während welcher die Fraktionierkolonne ohne Entnahme in Betrieb gehalten werden muß, damit sich, ausgehend vom Zustande Abb. 4a, eine Konzentrationsverteilung in der Säule einstellt, bei welcher am untern Ende der Säule die Konzentration γ_o des aus der Blase entwickelten, in die Säule eintretenden Dampfes, am obern Ende eine n_{eff} Trennstufen entsprechende Konzentration γ_e vorliegt, wurde vorstehend in (22h) die Beziehung angegeben:

$$T_b = \frac{J}{F} \cdot \frac{\bar{\gamma} - \gamma_e}{\gamma_o - \gamma_{o,w}} \qquad (22\,h)$$

Genauer Ausdruck für $\bar{\gamma}$*:* Nehmen wir an, daß in der Fraktioniersäule eine *stationäre Konzentrationsverteilung* erreicht sei, bei der unten die Konzentration γ_o und ganz oben, also im Abstande L vom Kolonnenanfang, eine Konzentration γ_e vorhanden ist, wobei γ_o und γ_e durch die Beziehung (6) miteinander verknüpft sind. Die im Abstande x vom untern Kolonnenende vorhandene relative Konzentration γ_x ist dann (wie gesagt im Falle *stationärer* Verteilung) gegeben durch

$$\frac{\gamma_x}{1-\gamma_x} = \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o}\, e^{n_{eff} \cdot \delta \frac{x}{L}} \qquad (22\,m)$$

Für die im Mittel in der Kolonne vorhandene relative Konzentration $\bar{\gamma}$ ergibt sich auf Grund von Gleichung (22 m)

$$\bar{\gamma} = \int_0^L \frac{\gamma_x\, dx}{L} = \frac{1}{n_{eff} \cdot \delta} \cdot \ln \frac{1-\gamma_o}{1-\gamma_e} \qquad (22\,n)$$

mittlere Konzentration an leichtflüchtiger Substanz in der Kolonne

oder auch, wegen Gleichung (6a)

$$\bar{\gamma} = \frac{\ln \frac{1-\gamma_o}{1-\gamma_e}}{\ln \frac{\gamma_e}{\gamma_o} + \ln \frac{1-\gamma_o}{1-\gamma_e}} \qquad (22\,o)$$

Diese Beziehungen sind anstelle von Gleichung (22c) zu verwenden.

Verbesserter Ausdruck für den Hold up J: Gleichung (22d) für die in der Fraktioniersäule enthaltene Substanz J berücksichtigte nur die als Flüssigkeitsfilm an der Rohrwand befindliche Substanz. Der vollständige Ausdruck für J, welcher auch die in Form von Dampf in der Säule vorhandene Substanz berücksichtigt, lautet für eine aus Z Rohren vom Radius r_1 und der Länge L bestehende Faktioniersäule, wenn ϱ_1 wiederum die Dichte des Dampfes in g/cm^{-3} bedeutet:

$$J = r_1^2\, \pi\, \varrho_1\, L\, Z + 2\, r_1\, \pi\, a_2\, \varrho_2\, L\, Z \qquad (22\,p)$$

Dabei ist a_2 die Dicke des an der Wand befindlichen Flüssigkeitsfilms in cm gemessen. Sie ist nach *l.c. I* gleich

$$a_2 = \left| \frac{3}{2} \frac{\eta_2}{\varrho_2\, g}\, r_1 \frac{\varrho_1}{\varrho_2} \right|^{\frac{1}{3}} u_1^{\frac{1}{3}} \qquad (22\,q)$$

g ist hierbei die Erdbeschleunigung.

Für eine Substanz vom Molgewicht $M = 100$ beträgt die Dampfdichte bei Atmosphärendruck und 90 °C etwa $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ g · cm^{-3}. Setzen wir anderseits $r_1 = 0{,}2$ cm, $\varrho_2 = 1$, $g = 981$, $\eta_2 = 10^{-3}$ Poise, $u_1 = 10$ cm sec^{-1}, so wird $a_2 = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm, also etwa 2 Hundertstelmillimeter, ein Zahlenwert, welcher als Näherung in den Gleichungen (22d, i, k und l) verwendet wurde. In Wirklichkeit ist die Dicke der Flüssigkeitsschicht a_2 nach Gleichung (22q) von der Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes u_1 mit abhängig, ebenso von der Viskosität η_2 des Kondensates usw. Es handelt sich aber, wie Gleichung (22q) zeigt, um eine Proportionalität mit der dritten Wurzel aus u_1, der dritten Wurzel aus η_2 usw., so daß a_2 von diesen Größen in nicht sehr empfindlicher Weise abhängt. Die Benützung des Ansatzes $a_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ cm für Schätzungen war daher einigermaßen gerechtfertigt.

Was den Vergleich des ersten Summanden von Gleichung (22p) mit dem zweiten betrifft, so ergibt sich bei Verwendung der soeben als Beispiel benützten Zahlenwerte für $r_1, \varrho_1, \varrho_2$ usw., daß der vom Dampf herrührende Beitrag zum Inhalt der Kolonne etwa achtmal kleiner ist als der vom Flüssigkeitsfilm herrührende zweite Summand, welcher gemäß Gleichung (22d) als Näherung anstelle von Gleichung (22p) verwendet wurde. Auch hier sieht man, daß die Näherung berechtigt war, daß es aber Fälle geben kann, bei welchen Gleichung (22p) benützt werden muß.

Für die in Gleichung (22h) vorkommende Größe $\gamma_{o,w}$ lautet der korrekte, für beliebige Werte des Trennparameters δ gültige Ausdruck

$$\gamma_{o,w} = \frac{\gamma_o}{\gamma_o + (1-\gamma_o)\, e^{\delta}} \qquad (22\,s)$$

genauer Ausdruck

so daß der korrekte Ausdruck für die Einstelldauer T_b lautet:

$$T_b = \frac{r_1^2 \pi \varrho_1 L Z + 2 r_1 \pi \varrho_2 L Z \left[\frac{3}{2} \frac{\eta_2}{\varrho_2 g} r_1 \frac{\varrho_1}{\varrho_2}\right]^{\frac{1}{3}} u_1^{\frac{1}{3}}}{r_1^2 \pi \varrho_1 u_1 Z \gamma_o \left[1 - \frac{1}{\gamma_o + (1-\gamma_o) c^\delta}\right]} \left\{ \frac{\ln \frac{1-\gamma_o}{1-\gamma_e}}{\ln \frac{\gamma_e}{\gamma_o} + \ln \frac{1-\gamma_o}{1-\gamma_e}} - \gamma_o \right\} \quad (22\,t)$$

genauer Ausdruck

Für $\delta \ll 1$ wird hieraus unter Berücksichtigung von Gleichung (22 p):

$$T_b = \frac{J \left\{ \frac{1}{n_{eff} \cdot \delta} \ln \left(\frac{1-\gamma_o}{1-\gamma_e} \right) - \gamma_o \right\}}{F' \gamma_o (1-\gamma_o) \delta} \quad (22\,u)$$

Die Beziehung (22 u) gilt selbstverständlich auch für Füllkörperkolonnen, wenn J den tatsächlichen *hold up*, F' die Menge des pro Zeiteinheit zugeführten Dampfes (in den gleichen Einheiten wie J gemessen) bedeutet.

Die unter Umständen beträchtliche Einstelldauer T_b ist nach Gleichung (22 h) um so größer, je größer $\bar{\gamma}$ und um so kleiner, je größer F', also um so kleiner, je größer u_1 gemacht wird. Um die für ein ins Auge gefaßtes γ_e erforderliche Einstellzeit *abzukürzen*, ist es empfehlenswert, im Anfang des Versuches u_1 und damit q recht groß zu machen. Nach Gleichung (13 a) hat das allerdings zur Folge, daß die mit dem großen q-Wert zu erreichende Trennstufenzahl n_ω nicht ausreicht, um das gewünschte γ_e zu erreichen, daß sich aber das einem niedrigeren γ_e-Wert entsprechenden $\bar{\gamma}$ *rascher* einstellt. Dies bedeutet, daß ein Teil der nach Gleichung (22 b) erforderlichen Menge an leichtflüchtiger Komponente der Kolonne *rasch* zugeführt wird. Dadurch, daß q zuerst sehr groß, dann (nach Ablauf eines dem großen q entsprechenden T_b) kleiner und schließlich gleich dem für das letztendlich gewünschte γ_e erforderlichen q (Gleichung [6] und [13 a]) gemacht wird, läßt sich die Einstelldauer ungefähr auf die Hälfte des der Gleichung (22 h oder u) entsprechenden Betrages abkürzen.

13. *Mengenleistung*

Die nach Ablauf der Einstelldauer T_b mögliche Mengenleistung der Kolonne, d. h. die Menge an Destillat, welche pro Zeiteinheit bei E, Abb. 4 a, entnommen werden kann, ist in Gramm pro Sekunde für eine Kolonne, welche aus Z Rohren je mit dem Radius r_1 (und der Länge L) besteht, gleich

$$E' = F' \frac{1}{R+1} = \frac{r_1^2 \pi u_1 \varrho_1 Z}{R+1} \text{ g sec}^{-1} \quad (23)$$

Sie ist um so größer, je kleiner das Rücklaufverhältnis gemacht wird. Für gute Trennungen muß aber, falls der Trennparameter δ klein ist, R groß und damit die Entnahme klein gemacht werden. Anhand der Abb. 6, 7 und 8 haben wir gesehen, daß wir bei gegebenem γ_o und δ und gewünschtem γ_e das Rücklaufverhältnis größer als H (Gl. [19] und [19 a]) machen müssen, und daß von der bei $R = \infty$ möglichen Trennstufenzahl n_ω etwa 20% verlorengehen, d. h. daß n_{eff} ungefähr 20% kleiner als n_ω wird, wenn $R = 2H$ gemacht wird. Wir erhalten daher eine Näherung für die bei guter Ausnützung der Trennfähigkeit einer Kolonne erzielbare *Mengenleistung*, wenn wir in Gleichung (23) die Größe

$$R = 2H \quad (23\,a)$$

praktische Festsetzung für Fixierung der Mengenleistung

und

$$n_\omega = 1{,}2\, n_{eff} \quad (23\,b)$$

praktische Festsetzung zur Fixierung der Mengenleistung

setzen. Durch Einsetzen in Gleichung (23) erhalten wir

$$E' = \frac{4\pi}{1{,}2} Z L \frac{\varrho_1 D_1}{H n_{eff}} \quad (23\,c)$$

praktisch mögliche Entnahme bei Einhaltung der Bedingungen (23 a) und (23 b)

Setzen wir D_1 aus Gleichung (10) und n_{eff} aus Gleichung (6 a) und, unter der Annahme eines kleinen Trennparameters δ, für H den Wert aus Gleichung (19) ein, so wird

$$E' = \frac{4\pi}{1{,}2} Z L \frac{M}{R T} D_o \left(\frac{T}{273}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\delta^2 \gamma_o (1-\gamma_o)}{\gamma_e - \gamma_o} \frac{1}{\ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o}} \quad (23\,d)$$

praktisch mögliche Entnahme bei Einhaltung der Bedingungen (23 a) und 23 b, kleines δ vorausgesetzt

Hierbei ist die Gaskonstante $R = 82{,}1$ cm³ · Atm/grad einzusetzen. Setzen wir schließlich $M \simeq 100$; die Größe D_o aus Abb. 5 ungefähr gleich $2{,}5 \cdot 10^{-2}$; $T = 363$ °abs (entsprechend 90 °C) und setzen wir δ aus Gleichung (5 c) ein, so wird

$$E' = 1{,}1_5 \cdot 10^{-6} Z L (\Delta T_s)^2 \frac{\gamma_o (1-\gamma_o)}{\gamma_e - \gamma_o} \frac{1}{\ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o}} \quad (23\,e)$$

rohe Näherung, gültig für

$$\Delta T_s > \frac{r_1 \cdot 10^2}{3L} \left| \ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o} \right|$$

Für das Beispiel einer Fraktioniersäule, welche aus 100 Rohren von 2 m Länge und 0,2 cm Radius besteht, wird hieraus

$$E' = 2{,}3 \cdot 10^{-2} (\Delta T_s)^2 \frac{\gamma_o (1-\gamma_o)}{\gamma_e - \gamma_o} \frac{1}{\ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o}} \quad (23\,f)$$

rohe Näherung, für $L = 200$ cm, $Z = 100$, $r_1 = 0{,}2$ cm; gültig für

$$\Delta T_s > \frac{1}{30} \left| \ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o} \right|$$

Die Mengenleistung in g pro Tag, welche nach Gleichung (23 f) mit Hilfe einer solchen Säule erzielt werden kann, ist bereits in Teil I in Tab. 2 zusammengestellt und in Abb. 9 graphisch wiedergegeben worden.

Der Formel wie der Tabelle und der Figur entnimmt man, daß die Mengenleistung einer gegebenen Apparatur einmal, was verständlich ist, von der Siedepunktdifferenz der Gemischbestandteile abhängt, daneben aber auch stark von der Ausgangskonzentration, in welcher der anzureichernde Bestandteil im Gemisch vorhanden ist. So ist die Mengenleistung für den Übergang von $\gamma_o = 0{,}5$ auf $\gamma_e = 0{,}99$ hundertmal größer als für den Übergang von $\gamma_o = 0{,}01$ auf dieselbe Endkonzentration $\gamma_e = 0{,}99$. In Abb. 9 sind die Kurven linker Hand bis zu der bei Gleichung (23f) angegebenen Grenze von ΔT_s ausgezogen. Bei Verwendung eines größeren Rohrradius als 0,2 cm würden die Kurven von Abb. 9 auf der linken Seite der Abbildung früher, also schon bei *höheren* Werten von ΔT_s abbrechen (siehe die Begrenzungsangabe zu Gl. [23c]). Sie wären aber im übrigen Verlauf mit den Kurven von Abb. 9 identisch, weil der Rohrradius, abgesehen von der Begrenzungsbedingung, in Gleichung (23c) *nicht* eingeht.

Rechter Hand sind die Kurven von Abb. 9 *ebenfalls begrenzt*. Ungefähr bei

$$\Delta T_s = 10^4 \frac{r_1}{L} \left| \ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1-\gamma_o} \right| \quad (23\,g)$$

trtt *Turbulenz* ein (vorstehender Abschnitt 6, Gl. [17b und c]). Die Turbulenz hat eine *Erhöhung der Mengenleistung* zur Folge, und zwar, bei Verwendung von Rohrradien von 0,2 bis 0,5 cm, eine Erhöhung auf etwa das Zwei- bis Vierfache des durch Einsetzen von Gleichung (23g) in (23c) zu erhaltenden Wertes. Die Kurven von Abb. 9 erfahren somit auf der rechten Figurenseite bei dem durch Gleichung (23g) gegebenen ΔT_s-Werte eine *sprunghafte Verschiebung* um einen Faktor 2 bis 4 nach oben. Nachher, d. h. bei weiterer Steigerung des Durchsatzes, brechen die Kurven wegen der dann eintretenden *Pfropfenbildung* (Abschnitt 6, Gl. [17d]) ab.

Im übrigen sei nochmals betont, daß Gleichungen (23e und f) sowie Abb. 9 eine rohe Näherung darstellen und daß man für genauere Angaben auf Gleichung (23c) oder noch weiter zurückgehen muß.

Chronique Chronik Cronaca

Prof. Dr. P. KARRER, Direktor des Chemischen Institutes der Universität Zürich, vollendete am 21. April 1954 sein 65. Lebensjahr.

P. J. W. DEBYE, Professor für Physikalische Chemie und Direktor des Chemischen Institutes der Cornell University Ithaca (N. Y.), feierte am 24. März 1954 seinen 70. Geburtstag. P. DEBYE hatte von 1910 bis 1912 an der Universität und von 1920 bis 1927 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich den Lehrstuhl für Physik inne.

Prof. Dr. A. GUYER, ETH Zürich, wurde anläßlich der 100. Gründungsfeier der Universität Clermont-Ferrand der Titel eines Ehrendoktors verliehen.

K. MÜNZEL, a. o. Professor für Arzneiformung und Arzneizubereitung an der ETH Zürich, ist zum Wintersemester von seinem Amt zurückgetreten, um eine Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Hoffmann-La Roche in Basel aufzunehmen.

Der Schweizerische Verein der Chemiker-Coloristen hielt am 10. April 1954 seine Frühjahrstagung in Zürich ab. Die Versammlung ehrte Prof. Dr. ROBERT HALLER, den Nestor der Schweizerischen Coloristen, der am 14. April 1954 seinen 80. Geburtstag feierte.

Die Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie hat einen Tagungsbericht zur XVII. Konferenz herausgegeben, die vom 29. Juli bis 4. August 1953 in Stockholm stattfand.

Die Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie hielt ihre 53. Hauptversammlung vom 27. bis 30. Mai 1954 in Bayreuth ab. Die Tagung stand im Zeichen der «Kernchemie».

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Protokoll der Generalversammlung

vom Samstag, den 24. April 1954
vormittags 11 Uhr, im Technikum Winterthur

Anwesend: 45 Mitglieder laut Präsenzliste
Vorsitz: Dr. E. ZIEGLER

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung mit einer Begrüßung der anwesenden Mitglieder und dem Dank an die Leitung des Technikums Winterthur, welche dem SChV die Räumlichkeiten für die diesjährige Generalversammlung zur Verfügung gestellt hat und den Tagungsteilnehmern im Anschluß an den offiziellen Teil durch drei Referenten näheren Einblick über die Ausbildung des Chemikers am Technikum Winterthur geben wird.

Im weiteren stellt der Vorsitzende fest, daß die Einladung zur diesjährigen Generalversammlung statutengemäß rechtzeitig an die Mitglieder versandt worden ist, welche Feststellung von der Versammlung stillschweigend gebilligt wird.

Als Stimmenzähler werden gewählt die Herren H. HÄBERLI, dipl. Chem., und Dr. H. SCHALTEGGER.

Hierauf wird zur Abwicklung der Traktandenliste geschritten.

1. Protokoll der Generalversammlung 1953

Das in Nr. 5/1953 der Chimia publizierte Protokoll der Generalversammlung vom 22. März 1953 wird diskussionslos genehmigt.

2. Präsidialbericht 1953

Der in Chimia Nr. 4/1954 abgedruckte Präsidialbericht wird von der Versammlung gleichfalls diskussionslos genehmigt.

Der Vorsitzende stellt an Hand des den Mitgliedern als Beilage zur Chimia Nr. 4/1954 zugegangenen Mitgliederverzeichnisses ergänzend fest, daß der Mitgliederbestand des SChV sich gegenwärtig wie folgt zusammensetzt:

Hochschulchemiker mit Abschluß		587
darunter mit Doktor-Diplom	511	
dipl. Ing.-Chem.	76	
(unter den Inhabern des Doktor-Diploms befinden sich mindestens 76 Dozenten)		
Diplomierte Technikums-Chemiker		198
«Chemiker»		94
Studentenmitglieder		126
Firmenmitglieder		35
Total Mitglieder		1040

Zu Ehren des im vergangenen Jahre verstorbenen Mitgliedes, Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz, dessen Andenken ein Nachruf in der Chimia gewidmet war, erhebt sich die Versammlung von den Sitzen.

3. Bericht des Präsidenten der Schweizerischen Chemiker-Kammer über das Jahr 1953

Der Vorsitzende teilt mit, daß dieser Bericht zufolge eines Mißverständnisses erst in der Chimia Nr. 5/1954 abgedruckt werden kann.

Der Präsident der Schweizerischen Chemiker-Kammer, Herr Dr. A. Ferrero verliest hierauf seinen Bericht über das Jahr 1953 und ergänzt denselben durch einige Ausführungen über die bisherigen Erfahrungen mit dem seit Jahresbeginn 1954 eröffneten Schweizerischen Chemiker-Register, wozu aus dem Mitgliederkreise eine Anregung gemacht und der Bericht im übrigen genehmigt wird.

4. Bericht der Geschäftsstelle über das Jahr 1953

Der in der Chimia Nr. 4/1954 publizierte Bericht wird von der Versammlung genehmigt.

Auf eine diesbezügliche Frage unseres Ehrenmitgliedes, Herrn Dr. A. Ebert, erklärt der Leiter der Geschäftsstelle, Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg, in welcher Weise bei der Mitgliederwerbung vorgegangen wird; er richtet dabei an die Mitglieder die Bitte, sich selbst auch aktiv für die Werbung neuer Mitglieder einzusetzen und gegebenenfalls von der Geschäftsstelle Statuten und Beitrittserklärungen zu verlangen.

Herr A. Gutzwiller, dipl. Ing.-Chem., macht den Vorschlag, daß die Mitgliedschaft im SChV auch ohne den obligatorischen Bezug der Chimia möglich sein sollte, da nicht alle Chemiker gleichermaßen an der Chimia interessiert seien, z. B. bei besonders starker Spezialisierung. Er verweist auf eine analoge Regelung bei der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft.

Herr Dr. A. Ebert erklärt dazu, daß der SChV eine solche Regelung früher gekannt hat, doch war die Zahl der Mitglieder, welche die Verbandszeitschrift nicht bezogen, klein. Dem Votanten ist allerdings bekannt, daß eine gewisse Anzahl von Chemikern in größeren Unternehmungen dem SChV fern bleiben, weil sie die Chimia von ihrer Firma z. B. in Zirkulationsmappen kostenlos zum Lesen erhalten.

Der Vorsitzende teilt dazu mit, daß der Vorstand die aufgeworfene Frage schon einmal näher geprüft, ein Abgehen vom Obligatorium der Chimia für alle Mitglieder aber abgelehnt hat. Da ein formeller Antrag hierzu nicht gestellt wird, ist das Traktandum abgeschlossen.

5. Bericht über die Chimia pro 1953

Einleitend spricht der Vorsitzende Herrn Dr. H. Ammann, welcher im vergangenen Herbst die Redaktion der Chimia *ad interim* übernommen hat, den besten Dank für seine Mitarbeit aus.

Hierauf erstattet Herr Dr. H. Ammann mündlich Bericht über seine Tätigkeit als Redaktor der Chimia seit Amtsantritt und über seine Zusammenarbeit mit den Herren der Redaktionskommission. Das Bestreben der Redaktion geht dahin, die Chimia als chemisches Fachblatt mit betont schweizerischem Charakter auszubauen. Es ist nicht nur für das Inland, sondern auch für die ausländischen Leser interessant, aus der Chimia zu erfahren, was die Schweiz auf dem Gebiete der Chemie leistet. Wie bereits mitgeteilt wurde, hat die Redaktion im vergangenen Herbst auf eine Weiterführung der Zeitschriftenreferate verzichtet, da es auf diesem Gebiete genügend andere Zeitschriften gibt.

Der Vorsitzende verdankt die Ausführungen des Herrn Dr. H. Ammann und ersucht die Mitglieder um Anregungen und Unterbreitung allfälliger Wünsche.

Herr H. Häberli, dipl. Chem., hat die Referaten-Rubrik in der Chimia sehr geschätzt. Er stellt die Frage, ob man nicht wenigstens abschnittsweise Referate bringen könnte.

Herr Dr. H. Ammann erklärt, es müsse angenommen werden, daß die meisten Chemiker Referate-Zeitschriften lesen. Es befassen sich ohnehin zuviele Stellen mit Zeitschriftenreferaten. Dazu kommt, daß bei der Chimia eine gewisse Willkürlichkeit in der Auswahl der Referate nicht zu vermeiden war.

Herr F. Wilhelm, dipl. Chem., hat der Redaktionskommission vor einigen Jahren geschrieben, ob nicht zusammenfassende Artikel über einzelne Gebiete gebracht werden könnten, die man ausschneiden und ablegen könnte.

Herr Dr. F. Kutter betrachtet die Chimia als Visitenkarte des SChV und freut sich über die Absicht der Redaktion, der Zeitschrift einen eigenen Charakter zu geben. Er hebt im übrigen die Wichtigkeit der Verbreitung unserer Fachzeitschrift im Ausland hervor. Im übrigen erklärt er, er sei seinerzeit gerade deshalb in den Verband eingetreten, weil er selbst auf einem Spezialgebiet der Chemie beruflich tätig sei und den Kontakt als Chemiker mit anderen Gebieten der Chemie dennoch habe aufrechterhalten wollen. Der Votant weist schließlich auf die Notwendigkeit hin, für den Ausbau der Chimia die erforderlichen finanziellen Mittel zur Verfügung zu stellen.

Daraufhin wird der Bericht über die Chimia einhellig genehmigt.

6. Bericht des Kassiers und der Rechnungsrevisoren

Die Jahresrechnung 1953 ist den Mitgliedern mit der Einladung zur Generalversammlung zugestellt worden.

Auf Antrag der Rechnungsrevisoren, Herren Dr. F. Kutter und E. Stilli, dipl. Chem., deren Revisionsbericht von Herrn Dr. F. Kutter verlesen wird, genehmigt die Versammlung einstimmig die Jahresrechnung 1953. Unter Akklamation der Versammlung spricht der Vorsitzende dem Kassier, Herrn W. Burri, dipl. Chem., den Dank des Verbandes aus.

7. Budget und Jahresbeitrag

Herr W. Burri, dipl. Chem., gibt das Budget für 1954 bekannt und erläutert dieses in verschiedenen Punkten.

Herr Dr. F. Kutter äußert zur Finanzpolitik des Verbandes folgende Wünsche und Anregungen: für die Chimia sollten größere Reserven geschaffen werden. Die Inserate sollten die Druckkosten decken. Die Austauschzeitungen könnten realisiert werden. Es sollten überhaupt in den nächsten Jahren größere Aktivüberschüsse erzielt werden.

Im übrigen wird das Budget pro 1954 diskussionslos genehmigt.

Der Vorsitzende unterbreitet der Versammlung den Antrag des Vorstandes, die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1955 in gleicher Höhe festzusetzen wie für das Jahr 1954, nämlich auf

Fr. 25.– für Einzelmitglieder,
Fr. 15.– für Studentenmitglieder,
Fr. 100.– für Firmenmitglieder.

Dieser Antrag wird von der Versammlung einstimmig zum Beschluß erhoben.

8. Verschiedenes

Der Vorsitzende gibt bekannt, daß der Vorstand wiederum eine Herbsttagung plant, wobei an die Behandlung der Ionenaustauscher als Thema gedacht wird und als Tagungsort voraussichtlich Lausanne in Betracht kommt. Ferner ist beabsichtigt, an einer späteren Tagung als Ergänzung der heutigen einen Überblick über die Ausbildung des Chemie-Ingenieurs an der ETH zu geben.

Schließlich verdankt der Vorsitzende dem Vizedirektor des Technikums Winterthur, Herrn Prof. Dr. R. Walti, im Namen des Verbandes die Organisation der für den Nachmittag vorgesehenen fachlichen Tagung.

Damit ist der geschäftliche Teil der Generalversammlung geschlossen.

Der Protokollführer:
E. A. DÜNKELBERG, Rechtsanwalt

Nach dem gemeinsamen Mittagessen hörte die Versammlung drei Kurzreferate über das Thema *Ausbildung des Chemikers am Technikum des Kantons Zürich in Winterthur* an. Die Vortragenden skizzierten in anschaulicher Weise den *Stand* der Ausbildung auf der Stufe des Technikums.

Im ersten Referat orientierte Prof. Dr. R. WALTI, Hauptlehrer für allgemeine und anorganische Chemie, über Aufbau und Aufgabe der Abteilung Chemie am Technikum. Nach einem kurzen historischen Überblick über die beinahe achtzig Jahre alte Schule befaßte sich der Referent eingehend mit der Vorbildung und den Aufnahmebedingungen für Kandidaten der Chemieschule. Er legte dar, daß sich die für ein Studium interessierenden Laboranten, Färber, Ausrüster, Drucker, Gerber, Schlosser, Mechaniker u. a. sehr oft mit ungenügenden Vorkenntnissen in den nichtchemischen Fächern Rechnen, Algebra, Geometrie und Deutsche Sprache zur Aufnahmeprüfung melden. In dieser Prüfung verlangt das Technikum ausschließlich die Kenntnisse des Lehrstoffes in den oben erwähnten Fächern, wie dieser an den zürcherischen Sekundarschulen bis zum Ende des dritten Schuljahres behandelt wird. Der Referent gelangte mit der Bitte an die Anwesenden, diese Tatsache in ihren Firmen besser bekanntzumachen und eventuell, wo es sich einrichten läßt, neben der praktischen Tätigkeit, Repetitionskurse in diesen theoretischen Fächern durchzuführen.

Seit 1947 gliedert sich die Abteilung für Chemie in die zwei Fachrichtungen «Chemie» und «Textilchemie». Diese Teilung mit entsprechendem Diplomabschluß wird erst am Ende des vierten Semesters für die beiden letzten Semester vorgenommen. In den ersten vier Semestern werden alle Schüler der Chemieabteilung nach gleichem Lehrplan unterrichtet. Hier werden die Grundlagen in den sprachlichen, mathematischen, physikalischen und allgemein chemischen Fächern gelehrt. Dazu kommt eine eingehende spezielle Ausbildung in der analytischen Chemie. In theoretischen Unterrichtsstunden und in neun bis vierzehn wöchentlichen Laboratoriumsstunden werden neben den althergebrachten Bestimmungsmethoden der Gravimetrie und der maßanalytischen Titration ganz besonders die elektrochemischen und optischen Methoden behandelt. Es betrifft dies die Konduktometrie, Potentiometrie, Elektroanalyse, Ampero- und Coulometrie, Polarographie, Kolorimetrie und Spektrographie. Es bedeutet für die Schule eine besondere Stärke, daß den Laborübungen ein großer Raum gewährt wird, fallen doch 42 % sämtlicher auf das ganze Studium berechneter Unterrichtsstunden auf praktische Arbeiten in den Laboratorien. Dieser Unterricht in kleinen Klassen und der dadurch ermöglichte persönliche Einfluß des Lehrers auf den Schüler hilft mit, Charakter und Persönlichkeit zu formen, was mancher Absolvent als bleibenden Gewinn mit ins Leben hinaus nehmen kann.

Prof. Dr. A. GEIGER, Hauptlehrer für organische Chemie, sprach in einem zweiten Referat über den Unterricht im letzten Schuljahr der Fachrichtung «Chemie». Dieser Unterricht umfaßt zur Hauptsache die metallurgische, verfahrenstechnische, technisch-chemische und die organische Ausbildung. Diese Fächer sind zum Teil schon auf die zukünftige Praxis ausgerichtet. Trotzdem sind sie als erweiterte Grundschulung aufzufassen, da auch hier streng darauf geachtet wird, den Umfang des Stoffes nicht auf Kosten der Tiefe zu erweitern.

Der Unterricht im fünften und sechsten Semester stützt sich ganz auf die mathematisch-physikalische und allgemein chemische Ausbildung der ersten vier Semester. Das logische Denkvermögen der Schüler wird an selbständig durchgeführten Arbeiten weiter geformt und geschult. Ferner wird der Unterricht vorteilhaft ergänzt durch zahlreiche Exkursionen in industrielle Betriebe. Die Schulleitung ist allen Firmen, die solche Exkursionen ermöglichen, sehr zu Dank verpflichtet. Der Referent hofft, daß auch weiterhin und mehr noch als bisher die Tore der schweizerischen Industrie für solche Exkursionen geöffnet werden. Die zukünftige Tätigkeit der Schüler als Betriebschemiker oder als Mitarbeiter in analytischen Laboratorien und Entwicklungsabteilungen der Industrie bedingt eine gute analytische und technische Ausbildung. Dazu dienen u. a. auch die theoretischen Fächer Verfahrenstechnik und Metallurgie und die praktische Arbeit im organischen, im technisch-analytischen und im neu geschaffenen verfahrenstechnischen Laboratorium. Da erhält der Chemiker das Rüstzeug, das ihn befähigen soll, einem Betrieb oder einer Betriebsabteilung vorzustehen. Es werden hier, um einige Beispiele zu erwähnen, Abwasserfragen, Werkstoff- und Korrosionsprobleme, die Bemessung von Rohrleitungen, von Wärmeaustauschflächen, die Berechnung von Energie-, Wärme- und Dampfverbrauch behandelt. Der Winterthurer Chemiker kennt die wichtigsten Maschinenelemente chemischer Apparate. Es werden Meßmethoden der Industrie an naturgroßen Apparaten und Maschinen geübt. Vom organischen Unterricht sei nur erwähnt die Erweiterung des Lehrstoffes auf Heterozyklen und spezielle organische Methoden und die Schulung im Laboratorium auf mikropräparativem und qualitativ analytischem Arbeiten. Ein weiteres wichtiges Kapitel dieses Unterrichtes ist die Einführung in die chemische Literatur. Die Schüler erlernen systematisch die Benützung einer chemischen Bibliothek, der Handbücher und Zeitschriften. Sie werden so bis zum Diplomabschluß befähigt, Literaturprobleme selbständig zu studieren und zu bearbeiten.

Im dritten Vortrag von Prof. J. HÄUSERMANN, Hauptlehrer für Textilchemie, führte der Referent aus, daß die Meinungen über die Notwendigkeit des Spezialstudiums geteilt seien. Es gibt Gegner und Befürworter für ein solches. Die Gegner möchten, daß die kurze Studienzeit von nur drei Jahren zur Hauptsache für Grundlagenfächer der Chemie reserviert bleibe. Die Befürworter hingegen – sie rekrutieren sich in unserem Fall aus der Textilindustrie – wollen eine eindeutige Spezialisierung. Den hauptsächlichsten Grund hiefür sehen sie im ständigen Anwachsen der Materie, so daß der Chemiker mit nur Grundlagenstudium Mühe habe, das ganze Textilgebiet aus eigener Kraft oder mit Hilfe der auf das Studium folgenden Praxis zu erarbeiten.

Wie ist nun die Fachrichtung «Textilchemie» mit ihrem Lehrplan den verschiedenen Ansichten gerecht geworden? Der Referent zeigt an Hand von graphischen Aufzeichnungen, daß das Spezialstudium nur 23 % des Gesamtstudiums absorbiert. Von großer Wichtigkeit für die Schüler dieser Fachrichtung ist das Praktikum an Maschinen. Dieses dient mit einer Dotierung von etwa zwölf Wochenstunden im fünften und sechsten Semester verschiedenen Zwecken:

1. Dem Vertrautwerden mit dem industriellen Maschinenpark und den technischen Formen des Textilmaterials. Die Erreichung eines Sicherheitsgefühls ist besonders für den Betriebsmann wertvoll.
2. Dem Studium der chemischen Prozesse, die, wenn im großen ausgeführt, meist anders verlaufen als im Laborversuch.
3. Dem Studium der Unkostenfaktoren.
4. Dem Studium der auftretenden Fabrikationsfehler.

Über den Einsatz des Textilchemikers in der Industrie erwähnt der Referent, daß das Hauptgebiet die Ausrüstungsindustrie ist und bleiben wird.

Anschließend an diese Referate fanden *Führungen* in Gruppen durch die Gebäude der beiden Fachrichtungen «Chemie» und «Textilchemie» statt. Die Besucher konnten in folgenden Laboratorien sehr interessanten Demonstrationen beiwohnen:

Im analytischen Laboratorium wurden die Methoden der Coulometrie vorgeführt und im physikalisch-chemischen verschiedene optische Instrumente, im technisch-chemischen Laboratorium einige wichtige Betriebsanalysen gezeigt. Im

Maschinenlaboratorium war ein verfahrenstechnischer Versuch im Gang. Im Gebäude der Fachrichtung «Textilchemie» hatte man Gelegenheit, die Schüler an Apparaten und Maschinen arbeiten zu sehen.

Die Teilnehmer waren von den bei dieser Führung gezeigten Unterrichtsmethoden der Abteilung Chemie äußerst beeindruckt, und sie verließen das Technikum Winterthur mit der Gewißheit, daß es sich hier um eine modern ausgebaute Lehrstätte handelt, die den Anforderungen an die Ausbildung eines Chemikers für die Industrie vollauf gerecht wird. WA.

Neue Mitglieder

Hauenstein Hans Dr., Lilienstraße 7, Neuallschwil
Hoegerle Karl, cand. chem., Lindenweg 15, Basel
Schaeppi Wilfried H., dipl. Ing.-Chem., Bellariastraße 53, Zürich 2/38
Vannotti Franco Dr., Via Ciseri 3, Lugano

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 28. April 1954

E. KUSS (Duisburg), *Ausgewählte Reaktionen aus der Amalgamchemie und deren technische Anwendung (mit Experimenten, Lichtbildern und Film).*

Mit der Amalgamchemie hat die Duisburger Kupferhütte ein Arbeitsgebiet betreten, das sich noch in voller Entwicklung befindet, aber bereits erhebliche technische Erfolge aufzuweisen hat[1]. Methoden zur Gewinnung reiner Metalle und zur Anreicherung seltener Metalle, an deren Wirtschaftlichkeit man früher kaum geglaubt hätte, sind auf Grund theoretischer Überlegungen wie auch zufälliger Entdeckungen systematisch bis zur technischen Auswertung ausgearbeitet worden.

Der Referent behandelte vorerst ausgewählte Reaktionen, welche grundlegend für die Amalgamchemie sind, und erläuterte sie anhand anschaulicher Experimente. Besonders wichtig für die technischen Anwendungen auf diesem Gebiet ist die Überspannungserscheinung des Wasserstoffs, welcher sich an der Hg-Kathode wie ein halbwertiges Element verhält. Diese Erscheinung verhindert beim Auflösen von Zink in Salzsäure eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, die jedoch bei Zusatz von Kupfersalzlösung sofort eintritt. Anderseits konnte durch Zusatz von Quecksilber zum Zink infolge Amalgambildung die Gasentwicklung vollständig verhindert werden. Weitere Versuche zeigten die Zersetzung von Zinkamalgam durch Zusatz einer salzsauren Eisenchloridlösung als Depolarisator, ferner das verschiedenartige Verhalten von III- und V-wertigem Arsen, von denen das erstere sich in feiner Verteilung auf dem Zinkamalgam niederschlägt, während das V-wertige Arsen aus saurer Lösung nur äußerst langsam zum Metall reduziert wird.

Die zweite wichtige Grundlage der Amalgamchemie bilden die durch den flüssigen Zustand der Amalgame erleichterten Diffusionsvorgänge. Als Beispiel einer Austauschreaktion wurde die Umsetzung zwischen Zinkamalgam und Cadmiumsulfatlösung gezeigt. Solche Austauschvorgänge dienen praktisch zur Anreicherung von Metallen aus verdünnten Salzlösungen. Eine auf diesem Prinzip beruhende Großanlage zur Gewinnung von Cadmium und Thallium steht schon seit einigen Jahren in Betrieb. Bei gewissen Metallen ist jedoch der Austausch nicht vollständig, und es bilden sich dann Legierungen. Auf diese Weise lassen sich bei Zimmertemperatur reine Legierungen aus Metallen herstellen, die im festen und flüssigen Zustand keine Mischbarkeit aufweisen. Daß solche auf dem Amalgamweg hergestellte Legierungen ein wesentlich feineres Gefüge zeigen als die auf dem normalen Schmelzweg gewonnenen, konnte am Beispiel von Kupfer-Blei-Bronzen nachgewiesen werden.

Wichtige aus der Technik sich ergebende Fragen betreffen die Bildung der sogenannten «Amalgambutter» und die «Verschlackung» der Amalgame durch Oxydation. Die erstere Erscheinung besteht im Auftreten einer pastenförmigen Konsistenz bei Gegenwart von Metallen der Eisengruppe, was sich oft bei der Alkalielektrolyse störend bemerkbar macht. Die ebenfalls unangenehme Verschlackung kann in der Technik durch Überschichten mit oxydlösenden Mitteln beseitigt werden. In einem Versuch mit Zinkamalgam, das durch Luft in eine graue Schlacke verwandelt worden war, konnte mittels verdünnter Schwefelsäure sofort wieder das blanke Amalgam erhalten werden.

Auf Grund der stöchiometrischen Austauschreaktionen in Verbindung mit den Verschlackungserscheinungen gelang die Ausarbeitung einer maßanalytischen Methode, der sogenannten Amalgamschütteltitration, welche eine exakte und schnelle Bestimmung des Metallgehaltes eines Amalgams erlaubt. So wurde experimentell die Bestimmung des Zinkgehaltes eines Amalgams mit Hilfe von Plumbitlösung gezeigt, wobei etwas zugesetztes Cadmium nach vollzogenem Austausch eine Verschlackung bewirkte und damit den Endpunkt anzeigte.

Zum Abschluß des Vortrages, der ein eindrucksvolles Bild von der wissenschaftlichen Bearbeitung und der technischen Entwicklung eines neuen Gebietes der Metallurgie vermittelte, wurde ein Film über zwei großtechnische Anwendungen der Amalgamchemie, die Zinkamalgamelektrolyse und die Cadmium-Thallium-Gewinnung, vorgeführt. A. BIELER

[1] Zu der technischen Anwendung vgl. E. KUSS, *Wege der Wirtschaft zu neuer Technik: Entwicklung der Amalgamchemie*, Angew. Chem. *62*, 519–26 (1950).

Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken

Die Vereinigung diplomierter Chemiker schweizerischer Techniken (VCT) führte am ersten Mustermessesamstag in Basel ihre siebente ordentliche *Generalversammlung* durch. Jahresbericht und Jahresrechnung wurden einstimmig gutgeheißen. Das vergangene Jahr brachte die Sicherstellung des Neubaues für die Chemieabteilung am Technikum in Burgdorf durch namhafte Beiträge aus der Industrie und die Gewährung des hierzu notwendigen Kredites durch den Großen Rat des Kantons Bern. Die VCT dankt der Industrie und dem Großen Rat des Kantons Bern für die Ermöglichung des Neubaues und wird sich auch in Zukunft für die Bedürfnisse der Techniken einsetzen. Nach einer Orientierung über den Stand des am 1. Januar 1954 eröffneten Schweizerischen Chemiker-Registers, an dessen Entwicklung die VCT durch ihre Vertreter in der Schweizerischen Chemiker-Kammer beteiligt ist, wurden die Richtlinien für die weitere Mitarbeit gebilligt.

Die Versammlung nahm auch mit Genugtuung von der erfreulichen Entwicklung der VCT Kenntnis, nachdem zu den bestehenden Sektionen St. Gallen und Schaffhausen diejenigen von Bern und Zürich neu gegründet worden sind. Damit war auch eine Zunahme des Mitgliederbestandes verbunden. Eine Neuregelung der Geschäftsführung, welche der Ausbreitung der VCT Rechnung trägt, fand einmütige Zustimmung. Die Besprechung der Tätigkeit für das kommende Jahr bildete den Abschluß der geschäftlichen Sitzung.

Ein gemeinsames Nachtessen mit anschließender Musik zu Tanz und Unterhaltung vereinigte Mitglieder, Angehörige und Gäste in ungezwungener Fröhlichkeit.

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Die chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte, Band II: *Produkten- und Lieferantenverzeichnis*. 204 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH., Zürich 1954. Gebunden Fr. 18.–. – Der Band orientiert anhand eines mehr als 100 Seiten umfassenden Verzeichnisses über die Herstellerfirmen chemischer Produkte in der Schweiz. Die Liste ist nach Sachgebieten übersichtlich gegliedert. Die Produktenbezeichnung ist dreisprachig (deutsch, französisch, englisch). Außerdem enthält der Band eine Aufstellung der Chemikalien-Großhandlungen mit Nennung der von ihnen geführten Warengattungen und der von ihnen vertretenen ausländischen Fabriken. Das handliche Buch schließt mit einem Bezugsquellenregister für Einrichtungen, Maschinen und Apparate für die chemische Industrie. Es leistet beim Nachschlagen von Fabrikanten, Lieferanten und vorhandenen Bezugsmöglichkeiten gute Dienste.

H. AMMANN

Principles of Color Photography. Von R. M. EVANS, W. T. HANSON und W. L. BREWER. XI + 709 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1953. Gebunden $ 12.00. – Mit der Schaffung der modernen Farbenphotographie, die auf der Entstehung des Bildfarbstoffes durch chromogene Entwicklung fußt, hat die Technik eine bewundernswerte Leistung vollbracht. Das vorliegende Buch ist das Ergebnis einer mehr als fünfzehnjährigen aktiven Mitarbeit der Autoren in den Laboratorien der Eastman-Kodak-Gesellschaft in Rochester, wo die Realisierung der FISCHERschen Grundidee durch das geniale Eingreifen von MANNES und GODOWSKY im großtechnischen Maßstab zur Tatsache geworden ist. – Die Verfasser des Buches legen die vielfältigen Prinzipien der Farbenphotographie mit wissenschaftlicher Gründlichkeit dar. Es wird klar zum Ausdruck gebracht, daß die Farbmetrik, die Farbensensitometrie und rein psychologische Gesichtspunkte an Bedeutung der Chemie der farbigen Entwicklung nicht nachstehen. Die Farbenphotographie ist also nicht durch Lösung eines einzigen Fragenkomplexes verwirklicht worden. Nur die kunstvolle Verschmelzung von physikalischen, chemischen und nicht zuletzt psychologischen Erkenntnissen haben das bis heute Erreichte möglich gemacht. Im Text sind auch Ergebnisse unveröffentlichter Arbeiten aus den Kodak-Laboratorien eingefügt. – Dank der tief in die Problematik eindringenden, aufschlußreichen Behandlung des Stoffes durch anerkannte, an der Erforschung und Weiterentwicklung der Farbenphotographie maßgeblich beteiligte Experten ist ein vorzüglich ausgestattetes Werk mit eigenem Gepräge entstanden, dem weiteste Verbreitung zu wünschen ist.

H. AMMANN

Photometrische Metall- und Wasser-Analysen. Von M. ZIMMERMANN. 80 Blätter. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1954. Ringbuch, DM 25.50. – Mit der vorliegenden Rezeptsammlung kommt der Verfasser einem schon lange bestehenden Bedürfnisse nach, die modernen Vorschriften für Kolorimetrie und Spektralphotometrie in der anorganischen Analyse zusammenzufassen. Nach einer knappen Übersicht über die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten der Farbmessung sind die neuesten Daten zu den ZEISSschen Kolorimetern und Spektralphotometern angeführt. Dann behandelt der Autor in übersichtlichen, klargefaßten Einzeldarstellungen für die Metall- und Wasseranalyse die wichtigsten kolorimetrischen Bestimmungsverfahren. Die Rezepte sind sehr geschickt ausgewählt, und es bleibt nur zu hoffen, daß der Verfasser das schöne Werk entsprechend der Wahl als Ringbuch durch Nachträge vervollständigen möge. – Die kurz und klar gefaßte Sammlung zweckmäßiger und rascher Analysenmethoden ist sehr wertvoll und sollte in keinem analytischen Laboratorium fehlen.

O. GÜBELI

Die feste Kohlensäure (Trockeneis). Herstellung und Verwendung. Von J. KUPRIANOFF. 2. Auflage. 125 Seiten. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1953. Broschiert DM 18.–. – Die feste Kohlensäure läßt sich als bequemes Hilfsmittel zur Erzeugung tiefer Temperaturen aus dem Laboratoriumsbetrieb nicht mehr wegdenken. Seit Jahren wird sie auch in erheblichem Umfange von der Lebensmittelindustrie für Kühlzwecke aller Art benützt. Unter bestimmten Bedingungen kann die Anreicherung der Atmosphäre an CO_2 die konservierende Wirkung der Kälte verstärken. Deshalb wird die feste Kohlensäure z. B. beim Transport von Süßkirschen aus Kalifornien nach dem Osten der USA benützt. Der Behandlung der erwähnten und weiterer Anwendungsgebiete für feste Kohlensäure und deren Wirtschaftlichkeit stellt der Autor ausführliche Darstellungen der Gewinnung der gasförmigen und der festen Kohlensäure voran, ausgehend von den thermischen Eigenschaften der festen Kohlensäure. Dann folgen die wichtigen Kapitel über die Speicherung von Kohlensäure und den Versand von fester Kohlensäure. Das Buch von Prof. Dr.-Ing. J. KUPRIANOFF (Direktor der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung und Honorarprofessor für Lebensmitteltechnik an der technischen Hochschule in Karlsruhe), das im Rahmen der bekannten Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von ahrens-PUMMERER herausgegeben wurde, wird allen Kreisen der Wissenschaft und Praxis, an Forschungsinstituten, in Industrie, Handel und Gewerbe, die mit fester Kohlensäure zu tun haben, nützliche Anregungen bringen. Ausführliche Angaben vermitteln den Zugang zu den Patentschriften und der Originalliteratur, zu der der Verfasser selber Wesentliches beigesteuert hat. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß die Monographie eine Beschleunigung des Ansteigens der Produktion an fester Kohlensäure zur Folge haben wird. Dadurch aber könnte die wünschenswerte Senkung des Preises von Trockeneis möglich werden, die wiederum den Verbrauch stimulieren würde.

E. BAUMGARTNER

Biochemistry and Physiology of Nutrition, Vol. II. Von H. BOURNE und H. KIDDER. XI + 641 Seiten. Academic Press, New York 1953. Gebunden $ 15.00. – Der vorliegende zweite Band dieses Werkes über Biochemie und Physiologie der Ernährung enthält zwölf Beiträge von insgesamt vierzehn Autoren und beginnt mit kurzen Ausführungen von G. H. BOURNE über intrazelluläre Lokalisation von Enzymen und Vitaminen durch histochemische Methoden. Anschließend folgt vom selben Verfasser ein Kapitel über strukturelle Veränderungen bei Vitaminmangel. D. P. CUTHBERTSON und A. T. PHILLIPSON behandeln sehr sorgfältig und kritisch die Mikrobiologie der Verdauung und G. W. KIDDER die Ernährung wirbelloser Tiere. Ein Abschnitt Energetik des Stoffwechsels stammt von E. P. KENNEDY. Den Fermenten wird reichlich Raum gewährt. Es gelangen hydrolytische und phosphorolytische Enzyme (W. H. YUDKIN), ferner respiratorische Enzyme (B. L. HORECKER und A. KORNBERG) und Coenzyme zur Darstellung (G. D. NOVELLI und M. SOODAK). Der Mineralstoffwechsel findet Berücksichtigung, indem H. F. W. KIRKPATRICK über Eisenstoffwechsel und gemeinsam mit J. D. ROBERTSON über Calzium- und Phosphorstoffwechsel referiert. E. J. UNDERWOOD widmet den Spurenelementen ein ausgedehntes Kapitel und G. A. GOLDSMITH beschließt das Buch mit ausführlichen Beiträgen über menschliche Ernährung, beginnend mit historischen Hinweisen, Darstellungen über Energiestoffwechsel, Eiweiß-, Kohlenhydrat- und Fetternährung und über die Bedeutung der Wirkstoffe (Spurenelemente und Vitamine). Sämtliche Artikel sind mit Literaturhinweisen und zum Teil mit Illustrationen versehen. Das Buch verdient als moderne, übersichtliche und klare Darstellung Beachtung.

K. BERNHARD

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Von L. KOFLER und ADELHEID KOFLER. XI + 608 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 39.80.

Histochemische Methoden. Von W. LIPP. Lieferung I. 24 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1954. Geheftet DM 6.–.

Recent Progress in Hormone Research, Vol. IX. Von G. PINCUS. XI + 467 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 9.50.

Name Reactions in Organic Chemistry. Von A. R. SURREY. VIII + 192 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 4.00.

Les Engrais. Production, Consommation et Commerce dans les Pays européens 1951–1954, 64 Seiten. Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1954. Broschiert fFr. 250.–.

Les zones franches aux U.S.A. 67 Seiten. Organisation Européenne de Coopération Economique, Paris 1954. Broschiert fFr. 240.–.

Grundlagen der Anstrichwissenschaft. Von A. V. BLOM. 385 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel 1954. Gebunden Fr. 44.70, broschiert Fr. 40.55.

General Chemistry. A Topical Introduction. Von E. G. ROCHOW und M. K. WILSON. XIII + 602 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 6.00.

The Vitamins, Chemistry, Physiology, Pathology. Vol. I. Von W. H. Sebrell und R. S. Harris. XIII + 676 Seiten. Verlag Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 16.50.

Compounds with Condensed Thiophene Rings. Von H. B. Hartough und S. L. Meisel. Vol. 7 der Reihe «The Chemistry of Heterocyclic Compounds». XV + 515 Seiten. Interscience Publishers, New York 1954. Gebunden $ 16.50.

Handbuch der Drogenkunde. Erkennung, Wertbestimmung, Anwendung. Band 4: Herbae. Von F. Berger. XI + 609 Seiten. Verlag Wilhelm Maudrich, Wien 1954. Gebunden Fr. 55.– (Subskriptionspreis).

Antibiotika-Fibel. Indikation und Anwendung der Chemotherapeutika und Antibiotika. Von A. M. Walter und L. Heilmeyer. VII + 813 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954. Gebunden DM 79.–.

Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie. 7. Auflage. Von A. F. Holleman/L. Schuler. XX + 171 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1954. Broschiert DM 7.20.

Soap Manufacture, Vol. I. Von J. Davidsohn, E. J. Better und A. Davidsohn. XII + 525 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. Gebunden $ 12.50.

Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe. Von K. Linder. XXIV + 976 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart 1954. Gebunden DM 113.–.

Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung. Von E. Eberius. 138 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim. Broschiert DM 12.80.

Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe. Von W. Geilmann. 120 Seiten, 50 Tafeln. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 20.80.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. System Nr. 10: *Selen*, Teil A, Lieferung 3. XVII + 184 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Broschiert DM 111.–.

Flüssig-Flüssig - Extraktion. Von K. Gnob. 57 Blätter A 4. Verlag der Dechema, Frankfurt am Main 1954. DM 22.80, für Mitglieder der Dechema DM 18.24 + DM 1.– für Porto und Verpackung.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Saure Monoazofarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

293115 (50). Kupplung von Diazobenzol mit 1-(4′-tertiärbutylbenzoylamino)-8-oxynaphtalin-3,6-disulfonsäure. Auf Wolle essigsauer hervorragend naßechte Töne.

293433 (50). Kupplung von diazotiertem 2-Amino-5-(4″-tertiärbutylbenzoylamino)-4′-methyl-1,1′-diphenylsulfon in saurem Medium mit 2-Amino-8-oxynaphtalin-6-sulfonsäure. Auf Wolle sehr naßechte Bordeauxtöne.

J. R. Geigy AG., Basel:

295676 (51). Kupplung von Diazoverbindungen von Monoaminen der Formel R–S–R′–NH_2, worin R und R′ Phenylreste bedeuten, in saurem Medium mit 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure. Auf Wolle lichtechte, blaustichig rote Töne.

2. Polyazofarbstoffe

Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main-Fechenheim:

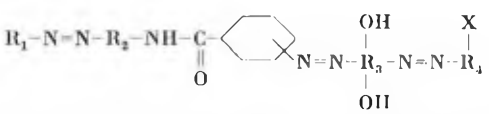
295677 (P 50). Kupplung der Tetrazoverbindung von 4,4′-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure mit 2 Mol 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure, Weitertetrazotierung und Kupplung mit Gemischen aus m-Diaminobenzolen und o-Diaminobenzol bzw. kupplungsfähigen Naphtalinderivaten. Auf Baumwolle und Kunstseide blumige Schwarztöne von sehr guter Ätzbarkeit.

3. Beizenfarbstoffe

a) Für Baumwolle

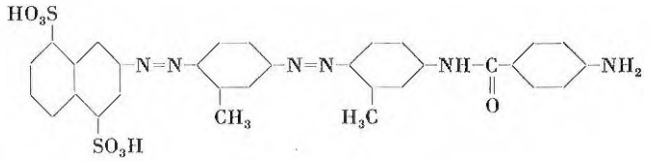
Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

292084 (50). Farbstoffe von der allgemeinen Formel



worin bedeuten: R_1 = Rest der Benzolreihe mit HO- und HOOC- in o-Stellung; R_2 = Benzol- oder Naphtalinrest; R_3 und R_4 = aromatische Reste mit höchstens 10 C-Atomen; X = zur Metallkomplexbildung befähigte Gruppe. Für Wolle, Seide, Leder, insbesondere aber zum Färben und Bedrucken von Leinen, natürlicher und regenerierter Cellulose.

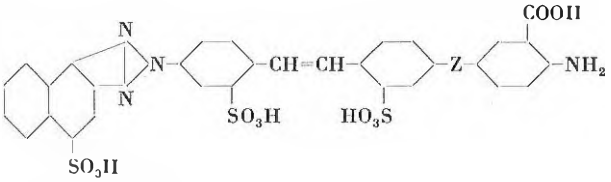
292086 (50). Kupplung der Diazoverbindung des Farbstoffes der Formel



mit 1-Oxybenzol-2-carbonsäure. Lichtechte orange Töne, gut ätzbar, auch nachgekupfert.

293432 (50). Kupplung von 1 Mol 1,1′-Diphenylen-(4,4′)-bis-(3-methyl-5-pyrazolon) mit 2 Mol diazotierter 2-Amino-1-oxybenzol-4-carbonsäurephenylamid-sulfonsäure. Nachgekupfert gut wasch- und lichtechte braunstichig orange Töne.

295051 (50). Kupplung der Diazoverbindung des Amins der Formel



worin Z eine Azo- oder Azoxygruppe bedeutet, mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Nachgekupfert licht- und naßechte orange Töne.

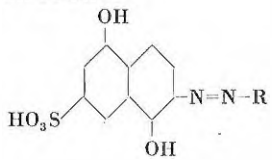
295052 (50). Kupplung von 5-Nitro-2-diazobenzoesäuren mit 2-[4′-(8″-Oxynaphtyl-[2″]-aminophenyl]-6-methylbenzthiazol-disulfonsäure, Reduktion zum Aminofarbstoff und Phosgenierung zusammen mit 4′-Amino-4′-oxy-1,1′-azobenzol-3′-carbonsäure. Nachgekupfert wasch- und lichtechte braune Olivetöne.

Pharma-Chemical Corporation, New York:

292411 (49). Kupplung von 1 Mol 5,5′-Dinitroso-4,4′-dihydroxydiphenylharnstoff-3,3′-diazoresorcin mit 2 Mol einer Diazoverbindung bzw. 1 Mol einer Tetrazoverbindung in Gegenwart metallisierender Mittel. Auf Baumwolle bedruckt satte tiefbraune Töne.

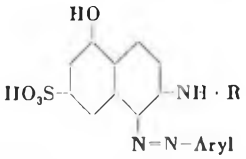
Sandoz AG., Basel:

292412 (51). Aus 1 Mol 4,4′-Tetrazo-3,3′-dimethoxy-1,1′-diphenyl, 1 Mol eines allenfalls als Kupferkomplex vorliegenden Farbstoffes der Formel



worin R einen o-ständig zur HO-Gruppe gekuppelten Rest bedeutet und 1 Mol derselben oder einer andern Kupplungskomponente, und allenfalls Nachkupfern. Blaugraue bis grüngraue, licht- und waschechte Töne.

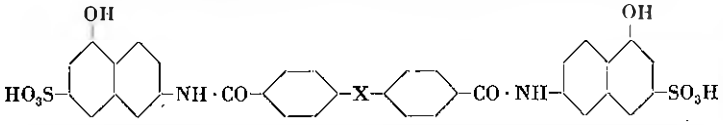
294698 (51). Kupplung der Tetrazoverbindung aus einem 4,4′-Diamino-3,3′-dialkoxydiphenyl mit einem Mol einer Oxynaphtalinsulfonsäure und einem Mol der Monoazoverbindung der Formel



worin R = H oder Alkyl und Aryl einen von Carboxylgruppen in o-Stellung zur Azogruppe freien Benzol- oder Naphtalinrest bedeutet, und Behandlung des Kupplungsproduktes mit kupferabgebenden Mitteln. Auf Cellulose blaue, sehr licht-, wasch- und wasserechte Töne.

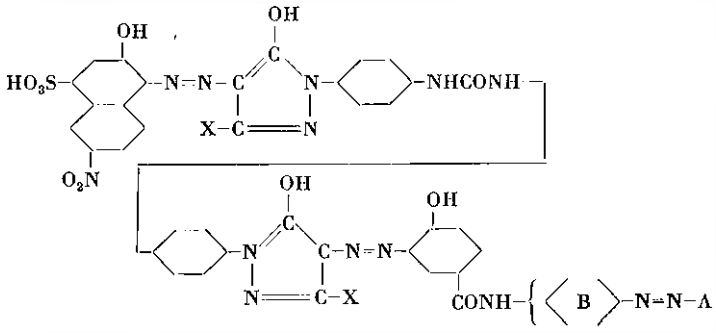
J. R. Geigy AG., Basel:

294338 (51). Aus zwei Mol diazotiertem 2-Amino-1-oxybenzol-4-methylsulfon und 1 Mol der Kupplungskomponente der Formel



worin X eine Azo-, Azoxy- oder Harnstoffbrücke bedeutet. Gute Affinität zur Faser, reine blaustichig rote Töne, nachgekupfert sehr gut licht-, schweiß- und naßecht.

295396 (51). Trisazofarbstoffe der Formel



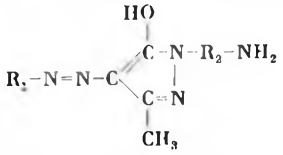
worin X eine niedere Alkyl- oder eine Phenylgruppe und A den Rest einer in p-Stellung zur HO-Gruppe gekuppelte o-Oxybenzolcarbonsäure bedeutet und die aromatischen Reste A und B noch einfache Substituenten enthalten können. Nachgekupfert sehr naß- und lichtechte braunstichige Orangetöne.

b) Für Wolle

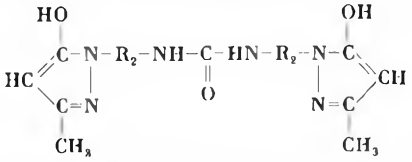
Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

292083 (50). Aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-1-oxy-benzol und 1-Sulfacetamino-7-oxynaphtalin. Aus saurem Bade nachchromiert blaustichiges Grün, gut naß- und lichtecht.

292087 (51). Überführung von Farbstoffen der Formel



worin R_1 und R_2 Benzolreste bedeuten, mit Phosgen in die Harnstoffe. Oder: Kupplung von Harnstoffderivaten der Formel



worin R_2 einen Benzolrest bedeutet, beidseitig mit Diazoverbindungen. Zum Färben von Wolle, Seide und Leder und zum Färben und Bedrucken von natürlicher und regenerierter Cellulose; metallisierbar.

295675 (51). Aus 4-Nitro-2-diazo-1-oxybenzol-6-sulfonsäureamid und 4-tert. Amyl-1-oxybenzol. Im Einbadchromierverfahren oder nachchromiert vorzüglich walkechte braune Töne.

J. R. Geigy AG., Basel:

293699 (50). Man kuppelt diazotiertes 6-Nitro-2-amino-4-tert. amylphenol mit einem 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureester-3'-sulfonsäureäthanolamid und wandelt die 3-Carbonsäureestergruppe durch Einwirkung von Methylamin in die 3-Carbonsäuremethylamidgruppe um. Nachchromiert blaustichig rote Töne.

294020 (51). Aus 2-Diazo-1-benzoesäure-5-sulfonsäureamid und 1-(3'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon und Chromierung, derart, daß auf 2 Moleküle Farbstoff mindestens 1 Atom Cr entfällt. Rotstichige gelbe Töne.

c) Für Metalle

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

292085 (50). Kupferung des Farbstoffes aus diazotierter 2-Amino-1-oxybenzol-4,6-disulfonsäure und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. Auf anodisch oxydiertem Aluminium gut lichtechte goldgelbe Töne.

4. Andere Azofarbstoffe

Farbwerke Höchst vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

296001 (51). Man führt in das Molekül von sauren Farbstoffen, die verschiedenen Farbstoffklassen angehören können, ein- oder mehrmals die Atomgruppierung $-SO_2-CR=CH_2$ (R = H, Alkyl oder Halogen) ein. Geeignet zum Färben und Drucken von natürlichen und künstlichen Fasern. Auf der Faser kondensier- und polymerisierbar.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Küpenfarbstoffe

a) Acylaminoanthrachinone

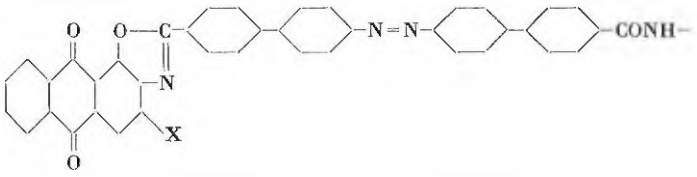
American Cyanamid Comp., New York:

294021 (51). 2,6-Bis-(5'-benzoylamino-anthrachinonylamino-1')-anthrachinon. Aus 1-Halogen-5-benzoylaminoanthrachinon und 2,6-Diaminoanthrachinon, in Gegenwart eines Kupfer und Jod enthaltenden Katalysators.

b) Andere Ringsysteme

E. I. Du Pont de Nemours and Comp., Wilmington:

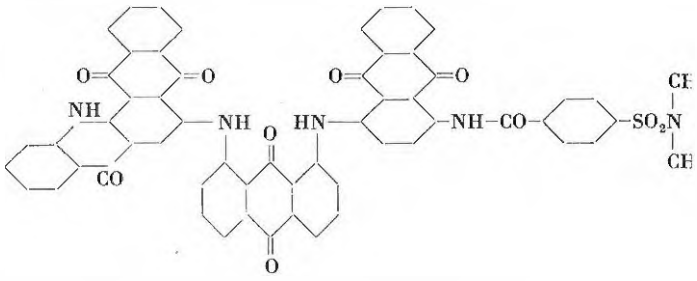
292803 (P 49). Farbstoffe der Formel



X = H oder Halogen; R = Anthrachinonylrest, eventuell substituiert, in α-Stellung mit der Gruppe –CONH verbunden und ohne Halogen an der dieser α-Stellung benachbarten o-Stellung. Auf Baumwolle echte gelbe Töne.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

293700 (49). Carbazolierung des Trianthrimids der Formel



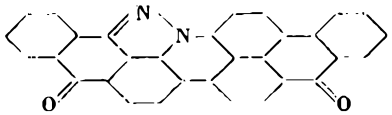
Auf Baumwolle sehr echte, gelbstichig braune Töne.

Sandoz AG., Basel:

295054 (51). Neue Anthrapyridine. Durch Erhitzen von primären 1-Aminoanthrachinonen mit Acetessigsäurealkylestern unter sauren Bedingungen. In Form der Sulfosäuren auf Wolle, Seide und Nylon gelbe bis rote Töne.

General Anilin & Film Corporation, New York:

295397 (P 49). Einführung von einer oder zwei Chlormethyl- bzw. einer oder zwei Methylgruppen in den Farbstoff der Formel



Die Derivate sind, im Gegensatz zum Ausgangsfarbstoff, wasserecht.

2. Leukoester

Durand & Huguenin AG., Basel:

292804 (51). Umsetzung schwer veresterbarer Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe mit Chlorsulfonsäure in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer und einer tertiären Base, wobei als solche eine Mischung von α-Picolin und Diäthylcyclohexylamin, mit 10 bis 60 % Gehalt an letzterem, verwendet wird.

American Cyanamid Company, New York:

295678 (P 50). Anthrachinonschwefelsäureester, durch gleichzeitige Reduktion von Anthrachinonderivaten und Sulfatierung mit Schwefeltrioxyd und einem tertiären Amin, in wässerigem Milieu mit einem *p*H von über 11,5.

3. Andere Anthrachinonfarbstoffe

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein:

294699 (P 42). 1-Methylamino-4-(4'-oxyphenylamino)-anthrachinon aus 1-Methylamino-4-(4'-methoxyphenylamino)-anthrachinon durch Behandeln mit sauren Mitteln bei niedriger Temperatur.

295053 (P 50). Herstellung von Halogenaminoanthrachinonen. Aminoanthrachinone werden in geschmolzenem, wasserfreiem Aluminiumchlorid gelöst und mit Halogen behandelt. Verwendbar zum Teil als Farbstoffe für Acetatseide, zum Teil als Zwischenprodukte.

C. Andere Farbstoffe

1. Azine

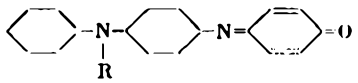
Farbwerke Höchst vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst:

295679 (P 50). Kondensation von 1 Mol 2,6-Diaminodiphenylaminsulfonsäure mit 2 Mol eines Derivates des 3,5,3',5'-Tetranitrobenzophenons, das in 4,4'-Stellung austauschfähige Atome oder Gruppen enthält. Naß- und lichtechte braune Töne auf Wolle.

2. Schwefelfarbstoffe

J. R. Geigy AG., Basel:

294339 (51). Man läßt auf Indophenole der Formel



worin R einen niedern Kohlenwasserstoffrest bedeutet, bzw. auf deren Leukoverbindungen Schwefel einführende Mittel einwirken. Auf Cellulose reine rotstichig bis grünstichig blaue Töne, sehr gut licht-, naß- und chlorecht.

3. Polymethinfarbstoffe

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

292805 (P 50). Kondensation von N-Alkylcarbazol-3- bzw. -6-aldehyden oder N-Alkylcarbazol-3,6-dialdehyden mit α-Methylindoleninen. Auf Acetatseide blaue Farbtöne und gute Naßechtheit. Auch als Spritzfarbstoffe geeignet.

4. Phtalocyanine

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

292413 (51). Gemische aus Alkaliphtalocyanin und metallfreiem Phtalocyanin. Man läßt 1 Mol Phtalonitril in Gegenwart von 1 Mol eines Alkohols mit einem Alkalimetall reagieren.

295055 (51). Herstellung von metallfreiem β-Phtalocyanin, durch Erhitzen von Alkaliphtalocyaninen mit Ammonsalzen starker Säuren.

295056 (50). Herstellung von metallhaltigen β-Phtalocyaninen, die sich von einem Metall ableiten, dessen Atomgewicht unter 65 liegt, in dispergierbarer Form. Man vermahlt Rohphtalocyanine mit Mahlsubstraten bei über 80 °C und entfernt sodann die Mahlsubstrate mit einem Lösungsmittel.

Badische Anilin- & Sodafabrik Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein:

294022 (P 50). Küpenfarbstoff der Phtalocyaninreihe, durch Erhitzen eines Gemisches von Phtalsäuredinitril, Pyridin-3-sulfonsäure, wasserfreiem Kobaltchlorid und allenfalls inerten Verdünnungsmitteln. Auf pflanzlichen Fasern kräftige, blaue, sehr echte Töne.

294023 (P 50). Einführung von Halogenmethylgruppen in Phtalocyanine. Man arbeitet in Schwefelsäure oder deren flüssigen oder leicht schmelzbaren Abkömmlingen, gegebenenfalls in Gegenwart von Halogenwasserstoff.

Pigmente

Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle:

295398 (51). Herstellung feinverteilter Oxyde durch thermische Zersetzung von Chloriddampf mit sauerstoffhaltigen Gasen. Das Gemisch wird mit einer Hilfsflamme entzündet und zersetzt, wobei der Wassergehalt des Gasgemisches unterhalb der Grenze gehalten wird, oberhalb welcher eine Krustenbildung an der Kontaktzone eintritt.

Société Solumeta, Paris:

296002 (P 51). Herstellung von Mennig, durch Oxydation von Bleidampf mit einem N und O enthaltenden Gas. Das Gasgemisch wird in einer nicht vertikal stehenden Richtung geführt.

Kunstseide

Imperial Chemical Industries Limited, London:

292033 (P 49). Herstellung von Spinndüsen aus Kunstharzen. Metalldrähte werden parallel zueinander in eine polymerisierbare Flüssigkeit eingebettet, letztere polymerisiert, der Block senkrecht zu den Drähten zu Platten geschnitten und die Drähte auf chemischem Wege entfernt. Man verwendet Drähte, die mit einem Überzug, z. B. aus Textilien, versehen sind und bettet sie schichtförmig ein, so daß die Schichten durch das sich bildende Harz miteinander verbunden werden.

292355 (P 50). Verspinnen einer Spinnlösung in ein Koagulierbad und Behandeln des Faserstranges mit einer Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht kleiner ist als dasjenige des Stranges, in einer Rohrkonstruktion, deren untere innere Begrenzungsfläche in der Strömungsrichtung der Flüssigkeit derart nach unten neigt, und unter Einhaltung einer solchen Geschwindigkeit der Flüssigkeit, daß der Strang Windungen auf der untern Fläche bildet, damit die Dauer des Aufenthaltes des Stranges in der Behandlungsflüssigkeit verlängert wird.

294303 (P 49). Ausfällen von pflanzlichen Globulinen aus alkalischen Lösungen. Man vermischt kontinuierlich kleine Menge einer Globulinlösung und eines sauren Fällungsmittels unter Turbulenz und zieht aus dem Mischorgan die erhaltene Suspension kontinuierlich ab. Die Zufuhr an Fällungsmittel wird automatisch so gesteuert, daß der *p*H-Wert praktisch konstant bleibt.

N. V. Onderzoekingsinstituut Research, Arnhem:

292034 (P 49). Kontinuierliche Herstellung von Viscosefäden, wobei die Fäden in Form einer Schar in annähernd horizontaler Richtung durch die Oberflächenschicht der Behandlungsbäder geführt werden. Zwecks Verhinderung der Entstehung wellenartiger Schwankungen der Flüssigkeitsspiegel der Bäder werden Wannen verwendet, welche bis nahe an die Badoberfläche mit gegen die Bäder widerstandsfähigem Material gefüllt sind, welches eine solche Struktur besitzt, daß die Badflüssigkeit leicht hindurchströmen kann.

292357 (P 50). Fortlaufende Herstellung von Viscosefäden, unter Zerlegung des in den koagulierten Produkten noch vorhandenen Xanthogenates durch Schwefelsäure und Natriumsulfat enthaltenden Lösungen und nachfolgender Behandlung mit praktisch salzfreier Säure; die erste Behandlung erfolgt solange, bis das Xanthogenatverhältnis höchstens noch 0,10 beträgt, die zweite erfolgt bei höchstens 60 °C. Hierauf wird mit Dampf behandelt, bis das Xanthogenatverhältnis höchstens 0,003 beträgt, und zuletzt wird entschwefelt.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Wuppertal-Elberfeld:

292356 (P 42). Verspinnen schmelzbarer Kunststoffe, wobei der Kunststoff unmittelbar vor der Pumpe geschmolzen wird. Der vor der Schmelze liegende erweichte, aber noch nicht plastifizierte Kunststoff wird unter gleichmäßiger Nachlieferung von frischem Kunststoff derart dicht gegen die Schmelze gepreßt, daß diese von der Luft abgeschlossen wird.

293402 (P 50). Herstellung von verbesserten Kunstfäden aus regenerierter Cellulose und Cellulosederivaten zur Verwendung als Reifenkord. Ein laufender Kunstseidefaden wird einer pulsierenden Zugbeanspruchung ausgesetzt.

Phrix-Werke Aktiengesellschaft, Hamburg:

292358 (P 50). Herstellung von Celluloschydrat-Kunstfäden mit erhöhter Anfärbbarkeit für saure Farbstoffe; die Spinnlösung enthält sulfidierte, phenolartige Verbindungen, erhältlich durch Behandeln eines Phenols mit Schwefel.

American Cyanamid Company, New York:

292747 (49). Herstellung von Polyacrylnitril enthaltenden Gebilden. Man koaguliert eine Lösung des Polymerisates mit einem Wasser enthaltenden Medium bei einer Temperatur von höchstens + 10°C.

Courtaulds Limited, London:

293662 (P 50). Herstellung von Celluloseacetatfäden durch Ausstoßen einer wässerigen essigsauren Lösung von Celluloseacetat in ein Kaliumacetat und Essigsäure enthaltendes wässeriges Bad und Regenerierung des Koagulierbades, indem Badflüssigkeit abgezogen, die Essigsäure zurückgewonnen und Kaliumacetatlösung nach dem Bad zurückgeführt wird. Die abgezogene Badflüssigkeit wird in eine hauptsächlich aus geschmolzenem Kaliumacetat bestehende flüssige Phase und eine aus einem Gemisch von Essigsäure und Wasser bestehende Dampfphase übergeführt und aus dieser Essigsäure zurückgewonnen.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein:

294641 (P 44). Herstellung von Pigmentzubereitungen durch mechanische Bearbeitung von Pigmenten mit Celluloseestern, unter Mitverwendung von elektroneutralen Emulgiermitteln wie z. B. Einwirkungserzeugnissen von Äthylenoxyd auf höhermolekulare Alkohole. Die Produkte lassen sich durch Vermahlen leicht in feine, nicht stäubende, haltbare Pulver überführen, die sich leicht mit Spinnlösungen vermischen.

Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Etablissements Kuhlmann, Paris:

295003 (51). Herstellung von pigmentierter Viscose, indem man dieser vor dem Verspinnen eine konzentrierte und stabile Suspension eines Pigmentes in einer wässerigen, alkalischen Lösung eines Celluloseäthers eines Polyalkohols zusetzt.

W. C. Heraeus GmbH., Hanau am Main:

295354 (P 48). Zur Hauptsache aus Tantal bestehende Spinndüse, welche zumindest an der Oberfläche Tantalcarbid enthält. Erhältlich durch Erhitzen von Tantalblech auf 1000°C in Kohlenoxyd oder Methan bei einem Druck von 0,01 mm Hg.

Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke:

295960 (P 49 und 50). Verspinnen von Viscoselösungen, erhalten durch Xanthierung mit mindestens 50 % CS_2, bezogen auf α-Cellulose, und mit einer Viskosität von mindestens 400 poises und einer Gammazahl über 60, unter Verwendung von Spinndüsen mit mindestens 0,1 mm Lochdurchmesser und schwefelsauren Bädern mit höchstens 15 g Schwefelsäure pro Liter Bad bei Temperaturen von höchstens 25°C. Die Geschwindigkeit der Viscoselösung im Düsenloch ist kleiner als die Geschwindigkeit der daraus abgezogenen Einzelfäden.

Aktiebolaget Separator, Stockholm, und Imperial Chemical Industries Limited, London:

295961 (50). Gewinnung von Protein aus proteinhaltigem Material. Das im Ausgangsmaterial enthaltene Protein wird wenigstens zum Teil in einer Flüssigkeit gelöst, der Hauptteil der in der Lösung vorhandenen ungelösten Bestandteile abfiltriert, das Filtrat durch Zentrifugalseparierung von weiteren festen Stoffen befreit und der sich in der Separatoranlage bildende Schlamm mit der der Filteranlage zuzuleitenden Flüssigkeit vermischt.

E. MEYER

Informations Informationen Notizie

Nobelpreisträgertagung 1954 in Lindau. Die diesjährige Tagung vom 28. Juni bis 2. Juli ist der Medizin gewidmet. Folgende Vortragszusagen von Nobelpreisträgern liegen bisher vor: Prof. Dr. G. DOMAGK (Wuppertal), *Chemotherapie der Tumoren.* Prof Dr. C. HEYMANS (Gent), *Die physiologische Regulierung des arteriellen Druckes und die Hypertension.* Dr. P. H. MÜLLER (Basel), *Antibiotika, besonders ihre Anwendung im Pflanzenschutz.* Prof. Dr. T. REICHSTEIN (Basel), *Die wichtigsten Hormone der Nebennierenrinde.* Prof. Dr. O. WARBURG (Berlin), *Über eine neue Entdeckung des Max-Planck-Instituts für Zellphysiologie.* Prof. Dr. H. v. EULER-CHELPIN (Stockholm), *Faktoren der Blutbildung.* Weitere Vorträge, deren Themen noch nicht festliegen, haben Prof. Sir A. FLEMING (London), Prof. Dr. A. BUTENANDT (Tübingen), Prof. Dr. G. v. HEVESY (Stockholm) und Prof. F. SODDY (Oxford) angekündigt.

Im Rahmen des *Internationalen Kongresses für Philosophie der Wissenschaften* soll unter Leitung von Professor Dr. WOLFGANG PAULI vom 23. bis 28. August 1954 in Zürich ein Symposium über grundlegende Fragen der physikalischen Erkenntnis stattfinden.

Vom 27. September bis 3. Oktober 1954 wird in Mailand und Turin ein *Symposium über Makromolekulare Chemie*, unter Mitwirkung der zuständigen Kommission der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie, durchgeführt.

In Wien tagt vom 5. bis 12. September 1954 der *Kongreß für Gerbereichemie und Ledertechnik.*

Die Dechema veranstaltet am 11. und 12. November 1954 eine *Korrosionstagung* in Frankfurt am Main.

Die *Schweizerische Naturforschende Gesellschaft* tritt vom 25. bis 27. September 1954 in Altdorf (Uri) zu ihrer 134. Jahresversammlung zusammen.

Kautschuktagung 1954 vom 21. bis 23. Oktober in München, organisiert von der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft. Die diesjährige Tagung soll durch Vorträge in- und ausländischer Fachleute über aktuelle Probleme der Chemie, Physik und Technologie des Kautschuks, Arbeiten auf dem Gebiete der Reifentechnik, Prüfung von Gummi und in die Gummiwaren eingehenden Textilien sowie Gummimaschinen der Förderung wissenschaftlicher und technischer Zusammenarbeit auf dem Kautschukgebiete dienen. Im Interesse einer möglichst eingehenden Behandlung wichtiger Themen und einer fruchtbaren Diskussion wird sich das auf 5 Halbtage zu unterteilende Tagungsprogramm auf etwa 20 Vorträge beschränken. Die Tagungsteilnehmer erhalten mit der Teilnehmerkarte eine gedruckte Vorveröffentlichung der Fachvorträge. Die Vorträge werden in Form von Kurzreferaten gehalten, mit anschließendem Korreferat und Diskussion.

Photographisches Institut, ETH Zürich. Im «Photographischen Kolloquium» (Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25, jeweils um 17.15 Uhr) werden folgende Themen behandelt: Donnerstag, 24. Juni 1954: Dr. H. GOEIJ (Overveen, Holland), *Neuere Untersuchungen über Chromat-Kolloid-Schichten, insbesondere über Pigmentpapier für das Tiefdruckverfahren.* – Donnerstag, 8. Juli 1954: Dr. E. GRETENER (Zürich), *Normalfilm-Großprojektion auf 1000-m²-Bildschirme mit Hochintensitäts-Bogenlampe.*

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

CHIMIA

Volumen 8 Fasc. 7 1954 Pag. 165–188

Die Methodik der qualitativen Röntgenanalyse

Von P.-D. Dr. W. EPPRECHT, Zürich

Röntgenographisches Institut der ETH Zürich

Die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen hat in den letzten vierzig Jahren für die Bestimmung der Kristallstrukturen eine sehr große Bedeutung erlangt. Tausende von Verbindungen wurden vermittels Röntgen-Feinstruktur-Aufnahmen auf ihre Kristallstruktur hin untersucht. Neben diesem Hauptanwendungsgebiet der Röntgendiagramme von Kristallen hat jedoch in den letzten Jahren auch die analytische Bedeutung der Röntgenaufnahmen immer mehr zugenommen. Es ist nämlich möglich, kristallisierte, chemisch reine Verbindungen und bis zu einem gewissen Grade auch Mischkristalle anhand ihrer Röntgeninterferenzen zu identifizieren. So wie das optische Emissionsspektrum einer Substanz für die qualitative und quantitative Bestimmung der in ihr enthaltenen Elemente verwendet werden kann, ist es auch möglich, die Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallen für analytische Zwecke auszunützen. Die nach dem DEBYE-SCHERRER-*Verfahren* hergestellte Pulveraufnahme einer bestimmten Kristallart weist nämlich eine Serie von Interferenzlinien auf, deren Lage und Intensität physikalische Konstanten darstellen und deren Abhängigkeit von den Aufnahmebedingungen genau bekannt ist. Die Pulveraufnahme ist für die betreffende Substanz so charakteristisch, daß sie direkt für analytische Zwecke verwendet werden kann. Dabei läßt die Röntgenanalyse nicht wie die optische Spektralanalyse auf die vorhandenen chemischen Elemente schließen, sondern sie gibt Auskunft über die vorhandenen *Kristallarten*, läßt somit *Verbindungen* und gegebenenfalls *Modifikationen* bestimmen. Zeigt z. B. eine Spektralanalyse, daß in einer gegebenen Probe Fe, Ni und W in erheblichen Mengen vorhanden sind, so läßt sich vermittels der Röntgenanalyse nachweisen, welche Phasen des Systems Fe–Ni–W vorliegen, nämlich daß beispielsweise nebeneinander Nickelkristalle (mit geringem Fe- und W-Gehalt) und die Verbindung Fe_3W_2 zugegen sind. Da die Röntgenanalyse bis heute die einzige Methode ist, mit welcher eine Bestimmung der Verbindungen direkt möglich ist, und ferner schon wenige Milligramm der Substanz genügen, um ein eindeutiges Diagramm zu erhalten, darf man sie in die Reihe der wichtigsten Analysenmethoden stellen. Der Zweck dieser Abhandlung besteht darin, auf sie aufmerksam zu machen und die vermehrte Anwendung derselben anzuregen.

Prinzip und Herstellung der Röntgen-Pulveraufnahmen

Wir verzichten darauf, hier eine ausführliche Theorie der Bildung von Röntgeninterferenzen an Kristallen zu geben, und beschränken uns im folgenden auf eine kurze Darlegung, welche zum Verständnis der Pulverdiagramme genügen soll.

Bei der Herstellung von Pulveraufnahmen verwendet man monochromatisches Röntgenlicht mit bekannter Wellenlänge, die je nach Art der zu untersuchenden Probe verschieden gewählt werden kann. Die gebräuchlichen Röntgen-Feinstruktur-Röhren liefern nicht nur eine einzige Wellenlänge, sondern im wesentlichen zwei verschiedene Wellenlängen hoher Intensität, die sogenannten K_α- und K_β-Strahlungen. Die K_α-Strahlung (kurz: «Alpha-Strahlung») besteht ihrerseits aus einem Dublett von zwei sehr nahe beieinander liegenden Wellenlängen, die unter besonderen Bedingungen eine Doppelung der Röntgeninterferenzlinien verursacht. Die Strahlen mit der Wellenlänge K_β, die wir im folgenden einfach als «Beta-Strahlung» bezeichnen, können beim Austritt aus der Röhre durch Absorption mit einer geeigneten Folie wegfiltriert werden, wobei allerdings auch die Intensität der Alpha-Strahlung merklich herabgesetzt wird. Man kann jedoch auch ohne Abtrennung der Beta-Strahlung arbeiten, da die durch sie hervorgerufenen Beta-Linien auf der Pulveraufnahme bedeutend schwächer sind als die entsprechenden Alpha-Linien, und zudem eine einfache Lagebeziehung zwischen entsprechenden Linien besteht, die es – wie unten gezeigt wird – gestattet, in einfacher Weise zwischen den beiden Linientypen zu unterscheiden. Die in neuester Zeit immer mehr gebrauchten sogenannten GUINIER-Kameras liefern keine Beta-Linien, da bei ihnen zwischen Röhre und Kamera ein spezieller Monochromator eingeschaltet ist.

In Tab. 1 sind die gebräuchlichen Wellenlängen und die einschlägigen Filtersubstanzen zur Absorption der Beta-Strahlen angegeben.

Dabei sind die als α_{Mittel} angegebenen Werte diejenigen Mittelwerte, mit denen bei gewöhnlichen Pulveraufnahmen für Analysenzwecke gerechnet werden kann.

Jeden Kristall kann man sich als aus unter sich parallelen Gitterebenen aufgebaut denken, die einen bestimmten, konstanten Abstand d besitzen. W. H. und W. L.

Tab. 1. Wellenlängen und Filtersubstanzen der für Pulveraufnahmen hauptsächlich verwendeten Röntgenstrahlen

Antikathode der Röntgenröhre	Wellenlängen in kX*				Filtersubstanz zur Absorption der β-Strahlen	$\log \frac{\lambda_{\alpha_1}}{\lambda_\beta}$
	α_1	α_2	α_{Mittel}	$\beta_{(1)}$		
Mo	0,7078	0,7128	0,7095	0,6310	Zr, z. B. als $ZrSiO_4$	0,0499
Cu	1,5374	1,5412	1,5387	1,3894	Ni (als Element)	0,0450
Co	1,7853	1,7892	1,7866	1,6174	Fe (als Fe oder Oxyd)	0,0428
Fe	1,9321	1,9360	1,9334	1,7530	Mn (z. B. als MnO_2)	0,0422
Cr	2,2850	2,2889	2,2869	2,0806	V (z. B. als V_2O_5)	0,0408

* Es ist heute üblich, die Wellenlängen und Netzebenenabstände *(d)* in kX-Einheiten anzugeben; es gilt: 1 Ångström = 1,00202 kX.

Bragg zeigten, daß ein parallelstrahliges Röntgenlichtbündel, welches unter einem Einfallswinkel θ auf eine solche Netzebenenschar fällt, dann zu einem Reflex merklicher Intensität Anlaß gibt, wenn die Beziehung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \text{(Braggsche Gleichung)}$$

erfüllt ist. Dabei ist n eine ganze Zahl und λ die Wellenlänge des Röntgenstrahles. Greifen wir irgendeine Netzebenenschar mit dem Abstand d_x aus einem Kristall heraus, so wird sich dann an ihr ein Reflex ergeben, wenn die Braggsche Gleichung erfüllt ist. Der auf Abb. 1

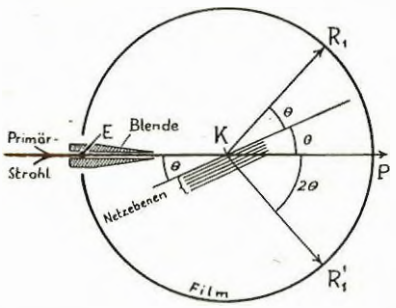


Abb. 1. Schema der Debye-Scherrer-Aufnahme

gezeichnete feine Primärstrahl wird in diesem Falle bei K am Kristall abgebeugt. Man kann den Reflex bei R_1 auf einem photographischen Film auffangen oder vermittels einer Ionisationskammer bzw. eines Geiger-Zählers registrieren. R_1 besitzt dabei den Winkelabstand $2\theta_x$ vom unabgelenkten Primärstrahl, der bei P auf den Film auftrifft. Setzt man nun in das Zentrum der zylindrischen Kamera nicht einen Einkristall, sondern ein feines Pulver der zu untersuchenden Kristallart und bestrahlt sie mit monochromatischem Röntgenlicht, so geben alle jene Pulverteilchen Anlaß zu einem Reflex R_1 bzw. R_1', deren Netzebenenscharen den Abstand d_x besitzen und ferner den Winkel θ_x mit dem Primärstrahl bilden. Die Reflexstrahlen sind Mantellinien eines Kegels mit dem Primärstrahl als Achse, K als Kegelspitze und $2\theta_x$ als Öffnungswinkel. Auf dem zylindrischen Film erscheint daher eine Interferenzlinie, die geometrisch als Schnitt des genannten Reflexkegels mit dem Filmzylinder veranschaulicht werden kann.

Da jeder Kristall in zahlreiche verschieden orientierte Netzebenenscharen mit unterschiedlichen Abstandswerten d aufteilbar ist (vgl. Abb. 9*b*), ergeben sich bei einer Pulveraufnahme zahlreiche koaxiale Interferenzkegel mit verschiedenen Öffnungswinkeln, die alle vom Pulverpräparat ausgehen. Sie ergeben auf dem Film zahlreiche zu P symmetrische Interferenzlinienpaare (R_1 und R_1'). Abb. 2 zeigt beispielsweise das Pulverdiagramm, welches von der Verbindung TiO_2, und zwar an deren Modifikation Rutil, erhalten wurde. Das Loch im Film stellt die Lage von P (Abb. 1) dar und rührt davon her, daß man vor und hinter das Präparat eine röhrenförmige Blende in die Kamera einsetzt, welche den Primärstrahl umschließt. Der Primärstrahl wird nämlich teilweise in der Luft nach allen Seiten gestreut, wodurch der ganze Film mehr oder weniger stark geschwärzt würde. Man fängt deshalb mit den Blenden den größten Teil dieser Streustrahlung ab.

Das *Präparat* stellt man gewöhnlich in Stäbchenform her, wobei es genügt, einen Glasfaden von etwa 0,2 mm Dicke einzufetten und mit dem zu untersuchenden Pulver zu beschicken. Dabei ist es empfehlenswert, anhand von Probeaufnahmen zuerst festzustellen, ob nicht das Glas oder das Fett selbst Interferenzlinien ergeben, die sich störend bemerkbar machen würden. Man kann auch dünne, aus Spezialglas hergestellte Kapillaren verwenden, in welche man das Pulver einfüllt. Sehr bewährt

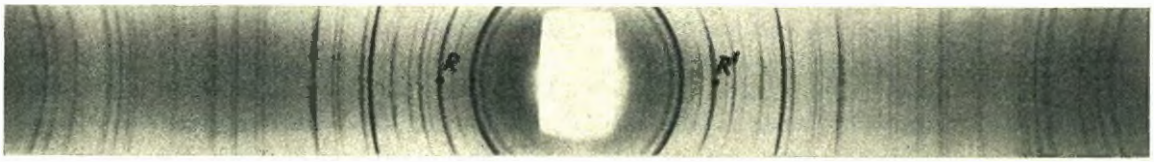
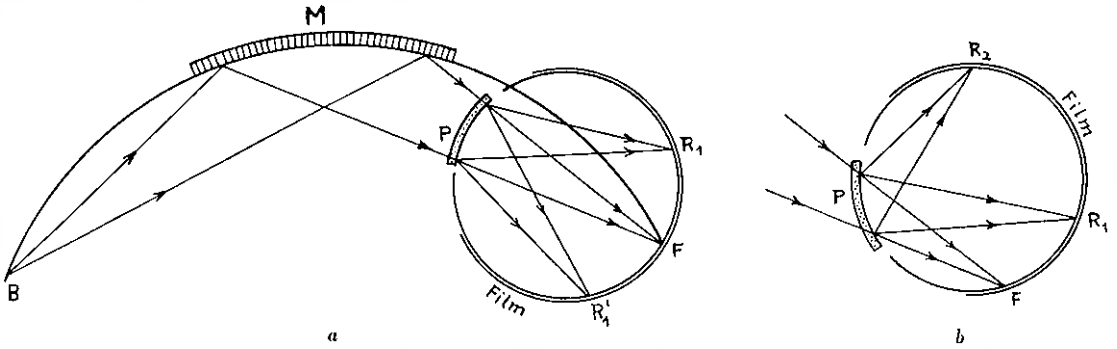


Abb. 2. Debye-Scherrer-Aufnahme von Rutil (TiO_2), gewonnen in einer Kamera vom Radius 28,7 mm. Cu–K-Strahlung. Zur Auswertung werden die Abstände entsprechender Linienpaare *R–R'* gemessen



a *b*

Abb. 3. – a) Schema der GUINIER-Aufnahme. Das Pulverdiagramm ist symmetrisch zum Aufnahmenullpunkt *F*. – *b)* Lageschema des Diagramm-Nullpunktes *F*, des Präparates *P* und des verwendbaren Filmbereiches bei asymmetrischen GUINIER-Aufnahmen

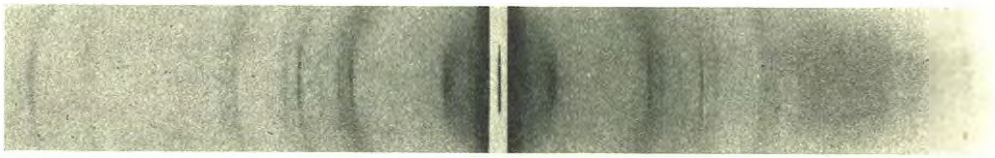


Abb. 4. Symmetrische GUINIER-Aufnahme, gewonnen an einem sehr feinkörnigen Ton (Bentonit) in einer Kamera vom Radius = 28,7 mm. Der Strich in der Mitte bildet den Nullpunkt ab. Die Interferenzlinien sind infolge Kristallkleinheit verbreitert. Cu–K-Strahlung (Bauart der Kamera: Siemens-Reiniger, Erlangen)

haben sich Röhrchen aus Lindemannglas, Pyrexglas oder Acetylcellulose (über die Herstellung solcher Röhrchen siehe UBBELOHDE[1] bzw. FRICKE[2]). Um die Belichtungszeit möglichst abzukürzen, verwendet man für analytische Zwecke meistens schlitzförmige Blenden, welche das Präparatstäbchen auf eine Länge von einigen Millimetern zu bestrahlen gestatten. Das Präparatstäbchen selbst wird in der Regel während der Aufnahme langsam um seine Achse gedreht, was bei den heute üblichen Kameras mittels Kleinmotoren oder Uhrwerken geschieht. Auf diese Weise kommen im Verlaufe der Aufnahme sehr viele Kristallkörnchen in Reflexionsstellungen. Die Belichtungszeit richtet sich vor allem nach der Intensität des Primärstrahles, jedoch auch nach der Art des Präparates. Moderne Feinstrukturröhren gestatten es oft, in wenigen Minuten gute Pulveraufnahmen zu gewinnen; die Aufnahmedauer kann jedoch auch mehrere Stunden betragen. Besonders schlecht kristallisierte Stoffe und die relativ schwach streuenden organischen Substanzen verlangen manchmal lange Belichtungszeiten.

Die obenerwähnte Methode, welche mit axial in zylindrischer Kamera stehendem Präparat arbeitet, ist das meistverwendete, ursprüngliche DEBYE-SCHERRER-Verfahren. Heute werden daneben mehr und mehr die von GUINIER eingeführten und nach ihm benannten Kameras verwendet. Die Abb. 3*a* zeigt die Anordnung einer normalen GUINIER-Kamera. Das vom Brennfleck *B* der Röhre ausgehende Röntgenlicht wird an einem Kristallmonochromator reflektiert, und zwar so, daß alle Strahlen nach dem Nullpunkt *F* der Kamera konvergieren. Der Monochromator besteht meistens aus einer gebogenen Quarzlamelle. Die Kamera ist auch hier zylinderförmig, wobei ihre Achse parallel zur Monochromator-Zylinderachse steht. Das Präparat wird in Form einer dünnen Folie als Teilstück des Kamerazylinders bei *P* in den Strahlengang eingesetzt. In der Regel verwendet man eine Acetylcellulosefolie, auf welcher man das zu untersuchende Pulver mit Fett befestigt. Man kann die pulverisierte Substanz auch mit Öl zu einer Paste anrühren und dieselbe auf die Folie auftragen. Ferner ist es möglich, als Folie Filterpapier zu verwenden, so daß direkt auf Filtern anfallende Niederschläge geprüft werden können. Man hat sich in diesem Falle anhand von Leeraufnahmen zu vergewissern, ob das Filterpapier keine Interferenzlinien verursacht. Sollten sich solche ergeben, so treten diese in unveränderter Lage auf allen Aufnahmen mit Substanz auf, so daß sie dort zu eliminieren sind.

Durch die spezielle GUINIER-Anordnung wird bewirkt, daß alle am Präparat abgebeugten Strahlen, welche identischen Netzebenenscharen zugehören, auf den Kamerazylinder – und damit auf den Film – fokussiert werden. Es ergeben sich daher entsprechend wie beim DEBYE-SCHERRER-Verfahren symmetrisch zum Nullpunkt gelegene Reflexpaare (R_1, R_1'), die direkt mit R_1 und R_1' von Abb. 1 übereinstimmen. Abb. 4 zeigt eine so gewonnene Pulveraufnahme.

Der Vorteil der GUINIER-Aufnahmen besteht zunächst darin, daß durch ein spezielles Blendensystem am Monochromator die Alpha-Strahlung streng isoliert werden kann, dann aber auch darin, daß eine viel größere Prä-

[1] A. R. UBBELOHDE, J. Sci. Instr. 27, 208 (1950).

[2] R. FRICKE, O. LOHRMANN und W. WOLF, Z. physik. Chem. *37 B*, 60 (1937), speziell S. 67.

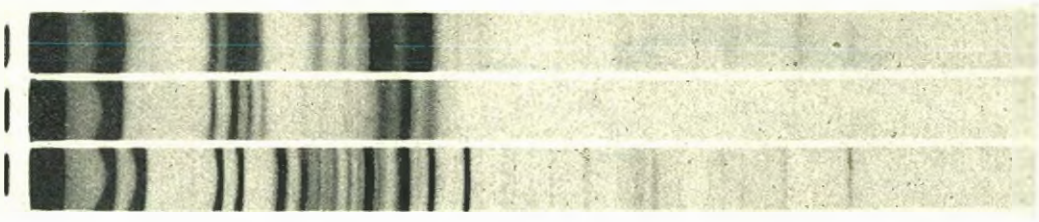


Abb. 5. Drei gleichzeitig in einer Mehrfachkamera gewonnene, asymmetrische GUINIER-Aufnahmen von drei verschiedenen Modifikationen des metallfreien Phtalocyanins. Beispiel für die Identifikation verschiedener Modifikationen mit gleichem Chemismus. Die Striche ganz links geben die Lage der Nullpunkte an. Radius der Kamera 57,4 mm. Cu-K-Strahlung (Bauart: Nonius, Delft). Aufnahme: Dr. H. LADHART, Ciba

paratmenge als beim DEBYE-SCHERRER-Verfahren gleichzeitig bestrahlt werden kann. Dies kürzt die Belichtungszeit merklich ab, wenn auch gewisse Intensitätsverluste im Monochromator in Kauf genommen werden müssen.

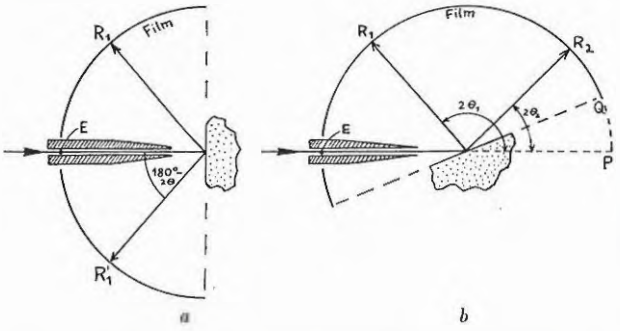


Abb. 6. – a) Schema einer halbzylindrischen Rückstrahlkamera (nach DEHLINGER). Prinzip der DEBYE-SCHERRER-Kamera, jedoch nur Beugungswinkel größer als 45° (bzw. 2θ größer als 90°) erfaßbar. – *b)* Schema einer halbzylindrischen Rückstrahlkamera für asymmetrische Aufnahmen. Diese Anordnung gestattet die Registrierung aller Linien mit Beugungswinkeln zwischen etwa 10° und 90°, entsprechend einem Winkel 2θ = etwa 20° (Winkel PQ) bis 180° (Winkel P–R_x–F)

Ferner tritt die in DEBYE-SCHERRER-Kameras bei kleinen Beugungswinkeln durch Streustrahlung bewirkte, meist starke allgemeine Filmschwärzung fast vollkommen zurück. Es können deshalb auch Linien, welche sehr nahe beim Nullpunkt F liegen, noch einwandfrei ausgemessen werden. Der Nachteil besteht darin, daß die Interferenzlinien mit hohen Beugungswinkeln nicht abgebildet werden können. Dem kann indessen bis zu einem gewissen Grade abgeholfen werden, wenn man den Konvergenzpunkt F der Röntgenstrahlen seitlich auf dem Kamerazylinder wählt (Abb. 3*b*). Auf diese Weise wird auf dem Film nur noch die eine Seite des Pulverdiagramms abgebildet; man kann jedoch die Bestimmung der Beugungswinkel hier so durchführen, daß man bei diesem Verfahren den Nullpunkt F ebenfalls auf den Film abbildet, wie dies z. B. Abb. 5 zeigt.

In der Praxis tritt häufig der Fall ein, daß irgendwelche Beläge auf einer anders zusammengesetzten Unterlage zu identifizieren sind, z. B. Korrosionsbeläge oder Oxydationsschichten auf Metallen, Reaktionsprodukte auf irgendwelchen festen Körpern usw. Die Beläge sind meistens dünne Filme, die häufig nicht abgelöst werden können, um auf diese Weise die Herstellung von normalen Pulveraufnahmen zu gestatten. In diesen Fällen muß die Versuchsanordnung etwas abgeändert werden. Man kann z. B. die mit einem Oberflächenfilm überzogene Probe ins Zentrum einer nur den halben Aufnahmezylinder umfassenden DEBYE-SCHERRER-Kamera stellen, wie dies seinerzeit von DEHLINGER vorgeschlagen wurde (Abb. 6*a*). Man erhält dann auf der Aufnahme die Interferenzlinien großer Beugungswinkel abgebildet. Nun geben jedoch Schichten bis zu einer Dicke von etwa $^1/_{10}$ mm praktisch noch keine Linien merklicher Intensität, so daß man auf den Aufnahmen nur die Interferenzen der Unterlage erkennt. Die genannte Anordnung hat zudem den Nachteil, daß meist nur relativ wenige Linien im abgebildeten Bereich liegen, da die charakteristischen Interferenzlinien der meisten Stoffe bei kleineren Beugungswinkeln liegen. Man kann nun beide Nachteile weitgehend umgehen, wenn man einen fein ausgeblendeten Röntgenstrahl schief auf die zu prüfende Fläche fallen läßt, wie dies



Abb. 7. DEBYE-SCHERRER-Aufnahme, gewonnen in einer asymmetrischen Rückstrahlkamera vom Typus der Abb. 6*b* an oxydiertem Messing. Rechts der Eintrittspunkt des Primärstrahles; Zunahme des Beugungswinkels von links nach rechts mit Kalibrierung von 10 zu 10° (2θ). Bei kleinen Beugungswinkeln sind die Linien von Zinkoxyd intensiv und scharf abgebildet; mit zunehmendem Beugungswinkel werden die Linien verbreitert und schwach. Die groben Interferenzflecken stammen vom grobkristallinen Messing (Kristallgröße bis gegen 1 mm). Kamera-Radius 57,4 mm; Cu-K-Strahlung (Kamerabauart: R. Seifert, Hamburg)

in Abb. 6*b* veranschaulicht ist. Die Strahlen durchfahren auf diese Weise die Belagsubstanz auf eine wesentlich längere Strecke als bei senkrechtem Einfall, und zudem werden auch die Interferenzlinien kleinerer Beugungswinkel abgebildet. Die Abb. 7 zeigt eine auf diese Weise gewonnene Aufnahme. Wie bei der asymmetrischen GUINIER-Methode (Abb. 3*b* und 5) wird auch hier nur die Hälfte der vollen Pulveraufnahme abgebildet.

Es gibt noch einige weitere Verfahren, vermittels welchen an festen Oberflächen, sei es nun mit oder ohne Beläge, Pulveraufnahmen gewonnen werden können. Vor allem läßt sich auch die GUINIER-Methode hiezu modifizieren. Es soll jedoch hier darauf verzichtet werden, diese selten angewandten Spezialmethoden näher zu beschreiben.

Auswertung der Pulveraufnahmen

Die nach irgendeinem der oben beschriebenen Verfahren gewonnenen Röntgen-Pulveraufnahmen müssen nun für die analytischen Zwecke ausgewertet werden, und zwar besteht die erste Aufgabe darin, die Beugungswinkel θ aller Interferenzlinien zu ermitteln. Dies soll zunächst am Beispiel des Rutil-Diagramms (Abb. 2) erläutert werden, somit anhand einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme.

Man mißt zuerst auf der Mittellinie des Diagramms die Abstände s der zusammengehörigen Reflexe (R_1 und R_1'), wobei für unsere Zwecke die Genauigkeit von etwa $^1/_{10}$ mm genügt. Ist r der Radius der Röntgenkamera, so gilt die Beziehung

$$s = r \cdot \text{arc } 4\,\theta.$$

Sie läßt aus s θ berechnen. In der Praxis verwendet man meistens Kameras, welche eine besonders einfache Berechnung von θ ermöglichen, indem der Kamera-Radius gerade so gewählt wird, daß z. B. auf dem Kamera-Umfang 4 mm einem Winkel $\theta = 1°$ entsprechen ($r = 57{,}4$ mm) oder 2 mm einem Grad gleichkommen ($r = 28{,}7$ mm). Tab. 2 zeigt z. B. in der zweiten Kolonne die durch Ausmessung der ersten 17 Linien von Rutil gewonnenen Werte (dabei wurde eine Aufnahme zugrunde gelegt, welche doppelt so großen Radius besitzt wie Abb. 2, weshalb eine Verdoppelung der aus Abb. 2 bestimmbaren s-Werte resultiert); die dritte Kolonne enthält die unter Anwendung der Beziehung 4 mm = 1° daraus berechneten θ-Werte. In der ersten Kolonne ist der Intensitätswert der betreffenden Linie vermerkt, wobei folgende Symbole verwendet wurden: *st* = stark, *m* = mittel, *s* = schwach, *ss* = sehr schwach, ferner z. B. *mst* = mittelstark. Die Bestimmung der Intensität erfolgt für analytische Zwecke in der Regel von bloßem Auge durch Vergleich der Linien des betreffenden Diagramms, indem man die intensivste Linie als stark taxiert und dann sukzessive nach mittleren und schwachen Intensitäten abstuft.

Es läßt sich nun ohne weiteres entscheiden, welche der gemessenen Linien Beta-Linien sind; für irgendeine Netzebenenschar mit dem für sie charakteristischen Abstand d gilt gemäß der BRAGGschen Gleichung

$$2\,d = \frac{\lambda_\alpha}{\sin \theta_\alpha} = \frac{\lambda_\beta}{\sin \theta_\beta},$$

wobei θ_α den Beugungswinkel der durch die Alpha-Strahlung bewirkten Interferenz, θ_β den Beugungswinkel der von der Betastrahlung an der gleichen Netzebenen-

Tab. 2. DEBYE-SCHERRER-Aufnahme an Rutil (TiO_2)
Kamera-Radius 57,4 mm, Cu–K-Strahlung ($\lambda_{\alpha_1} = 1{,}5374$ kX; $\lambda_{\beta_1} = 1{,}3894$ kX)

Intensität	*s* in mm	$\theta°$	log sin θ	Δ	*d* (kX)	Werte auf ASTM-Karte	
						Intensität	*d* (kX)
1	2	3	4	5	6	7	8
s	49,2	12° 18′	9,3284		*β*		
st	54,8	13° 42′	,3745	0,0461	3,24	85	3,25
s	64,8	16° 12′	,4456		*β*		
mst . . .	72,2	18° 03′	,4912	,0456	2,48	70	2,49
ss	74,0	18° 30′	,5015		*β*		
s	78,6	19° 39′	,5267	,0448	2,29	50	2,30
m	82,4	20° 36′	,5463		2,18	60	2,19
s	88,0	22° 00′	,5736		2,052	50	2,05
s	97,2	24° 18′	,6144		*β*		
ss	101,2	25° 18′	,6308	,0454	*β*		
st	108,6	27° 09′	,6598	,0454	1,684	100	1,69
m	113,0	28° 15′	,6752		1,624	70	1,62
ss	128,5	30° 42′	,7080		*β*		
ms. . . .	125,5	31° 23′	,7166		1,476	60	1,48
ms. . . .	128,0	32° 00′	,7242	,0442	1,451	60	1,45
mst . . .	137,7	34° 25′	,7522		1,360	85	1,36
m	139,6	34° 54′	,7575		1,343	70	1,35
. . .	. . .				. . .	. . .	. . .

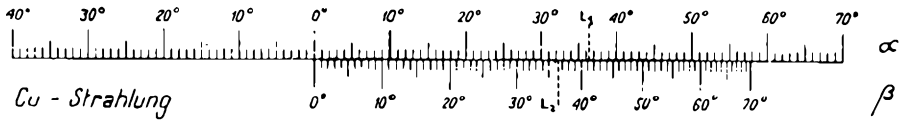


Abb. 8. Maßstab zur Trennung von Alpha- und Beta-Linien. Gültig für DEBYE-SCHERRER-Kamera vom Radius 28,7 mm und Cu-K-Strahlung. Legt man die Aufnahme und den Maßstab so aufeinander, daß ihre Nullpunkte und Mittellinien zusammenfallen, so findet sich zu jeder Alpha-Linie L_1 die zugehörige Beta-Linie L_2 auf derjenigen Stelle der untern Skala, welche denselben Winkelwert besitzt wie L_1 auf der obern Skala

schar erzeugten Linie darstellt. Aus obiger Gleichung folgt

$$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \frac{\sin \theta_\alpha}{\sin \theta_\beta}; \quad \log \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \log \sin \theta_\alpha - \log \sin \theta_\beta.$$

Für alle mit derselben Strahlung hergestellten Pulveraufnahmen ist die Größe $\log \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta}$ konstant, bei Cu–K-Strahlungsaufnahmen z. B. 0,045 (siehe Tab. 1, letzte Kolonne). Man hat daher von allen Linien die log-sin-θ-Werte nachzuschlagen (am besten anhand von trigonometrischen Tabellen[3]), wie dies in der vierten Kolonne der Tab. 2 durchgeführt worden ist. Da die Beta-Linien stets viel schwächer als die Alpha-Linien sind, sucht man nun, ausgehend von den log-sin-θ-Werten der stärkeren Linien, ob schwache Reflexe mit einem um etwa 0,045 niedrigeren log-sin-θ-Wert vorhanden sind, was z. B. für die zweite und vierte Linie der Fall ist. In der fünften Kolonne der Tab. 2 sind die gefundenen Differenzwerte Δ eingetragen. Die Linien, welche sich als Beta-Linien herausstellen, werden für die weitere Bestimmung weggelassen, da man nur die Linien der Alpha-Strahlung berücksichtigt.

Ein einfaches Hilfsmittel zur Bestimmung der Beta-Linien kann auf folgende Weise hergestellt werden: Man zeichnet sich auf einen durchsichtigen Maßstab längs einer Linie oben die der Alpha-Strahlung zukommenden Winkelwerte θ auf, die ja für einen bestimmten Kamera-Radius konstant sind; darunter konstruiert man einen Maßstab, welcher die Lage der zugehörigen Beta-Linien zeigt (Abb. 8). Legt man nun diesen Maßstab auf den Film, wobei man dafür sorgt, daß der Nullpunkt desselben mit demjenigen der Röntgenaufnahme übereinstimmt, so kann man von irgendeiner starken Linie, z. B. bei L_1 auf Abb. 8, ausgehen und sodann auf der unteren Beta-Skala den gleichen Winkelwert aufsuchen. Liegt dort eine erheblich schwächere Linie L_2, so ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich um die zur Alpha-Linie L_1 gehörige Beta-Linie handelt. (Es kann sich eventuell auch um eine zufällig dort liegende Alpha-Linie handeln, die der Beta-Linie überlagert ist.) Erfahrungsgemäß weisen nur starke bis mittlere Linien eine zugehörige Beta-Linie auf, während die Beta-Linien schwach reflektierender Netzebenenscharen in der Regel auf dem Röntgendiagramm nicht mehr erkennbar sind.

[3] *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen.* 2 Bände, Gebrüder Borntträger, Berlin 1935. S. 508–43.

Derartige Maßstäbe, die man sich für jeden Kamera-Radius und jede Strahlungsart konstruieren kann, machen die in den Kolonnen 4 und 5 der Tab. 2 enthaltene Rechnungsarbeit überflüssig und erlauben es, in sehr kurzer Zeit alle Beta-Linien auszuscheiden.

Sind alle Beta-Linien eliminiert, so berechnet man aus den Beugungswinkeln der Alpha-Linien die zugehörigen Netzebenenabstände. Für diesen Zweck setzt man den Faktor n der BRAGGschen Gleichung als 1 ein und findet sodann

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}.$$

Die Netzebenenabstandswerte d können somit für eine bestimmte Strahlung zum vornherein berechnet werden, so daß sich Tabellen aufstellen lassen, die z. B. alle d-Werte für θ-Winkel von 6 zu 6 Bogenminuten enthalten. Derartige d-Tabellen sind in dem in Note[3] angegebenen Werk für die K_{α_1}-Strahlungen von Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Rh und Ag auf den Seiten 588–608 vorhanden. Entsprechende Tabellen für Cr-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Mo-K_{α_1}-Strahlung sind auch in den *Tables* [4] enthalten, wobei dort alle d-Werte von θ-Intervallen der Größe 0,01° verzeichnet sind, so daß beim Gebrauch für analytische Zwecke keine Interpolationsrechnungen mehr erforderlich sind. Die Berechnung der Netzebenenabstandswerte beschränkt sich somit bei bekannten θ-Größen auf ein bloßes Nachschlagen in einer der genannten Tabellen. In unserer Tab. 2 sind in Kolonne 6 zu allen Alpha-Linien die zugehörigen d-Werte aufgeführt. Ihre Bestimmung (Ausmessung und Berechnung) benötigt bei einiger Übung kaum eine Stunde für ein nicht zu linienreiches Diagramm. Es sind auch Hilfsmittel im Handel, welche Auswertungen noch wesentlich erleichtern. So gibt es z. B. transparente Maßstäbe (die jeweils für einen speziellen Kamera-Radius und eine bestimmte Strahlung gelten), welche wie die obengenannten Beta-Linien-Maßstäbe auf den Film gelegt werden können und dann ein direktes Ablesen der d-Werte gestatten[5]. Ferner sind Diagramme im Handel, welche für verschiedene Strahlungen eine graphische Ermittlung von d aus θ gestatten[6].

[4] *Tables for Conversion of X-Ray Diffraction Angles to Interplanar Spacing*, National Bureau of Standards, Applied Mathematic Series 10, 1950. U.S. Government Printing Office, Washington 25 DC.

[5] *Transparent X-ray Diffraction Scales*, herausgegeben vom X-Ray Department der General Electric Company, 4855 W. Electric Avenue, Milwaukee 1, Wisconsin.

[6] W. PARRISH und B. W. IRWIN, *Data for X-Ray Analysis*, Vol. 1. (d versus θ and 2θ), Philips Technical Library, 1953.

Hat man diese Diagrammauswertung durchgeführt, so besitzt man in den Intensitäts- und d-Werten das zur Analyse benötigte Charakteristikum der gesuchten Kristallart. Die Netzebenenabstandswerte werden unabhängig von der verwendeten Strahlungsart für eine bestimmte Kristallart – innerhalb gewisser Fehlergrenzen – stets dieselben. Die Intensitätsverhältnisse können von Strahlungsart zu Strahlungsart etwas variieren, doch sind die Intensitätsunterschiede so gering, daß sie von bloßem Auge meist nicht erkannt werden. Die genauesten d-Bestimmungen erhält man dann, wenn man einen möglichst großen Kamera-Radius wählt (für unsere Zwecke am besten r = 57,4 mm; bei guter Justierung und genügend feinen Präparatstäbchen genügt jedoch auch ein Radius von 28,7 mm vollauf) und zudem eine möglichst langwellige Strahlung, z. B. Cr-K-Strahlung verwendet. Bei kurzwelligen Strahlungen erhält man von derselben Substanz bedeutend mehr Linien auf dem Röntgenogramm, was naturgemäß die Fehlerquellen der Lagebestimmung von Einzellinien erhöht; langwellige Strahlungen ergeben Diagramme mit mehr auseinandergezogener Linienabfolge, so daß jede einzelne Linie genauere Werte ergibt. Es kann daher eine Kombination zweier Aufnahmen, z. B. mit Cu-K- und mit Cr-K-Strahlung dann angezeigt sein, wenn die weitere Identifizierungsarbeit (siehe unten) zunächst erfolglos verläuft.

Bevor auf die endgültige Auswertung eingegangen wird, soll noch kurz die Bestimmung der Beugungswinkel von GUINIER-Aufnahmen gestreift werden. Bei ihnen sind ja die Abbildungsverhältnisse gegenüber der normalen DEBYE-SCHERRER-Aufnahme wesentlich verändert. Ohne auf eine Ableitung einzugehen, kann gesagt werden, daß die Bestimmung der Θ-Werte genau gleich erfolgen kann wie bei den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen. Die speziellen Aufnahmeverhältnisse ergeben nämlich eine genau gleiche Beziehung zwischen Θ und der s-Größe eines bestimmten Linienpaares R–R' (Abb. 3a) oder Θ und s/2 = Strecke F–R (in Abb. 3b) wie bei der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme, nur ist die Dispersion einer GUINIER-Kamera stets doppelt so groß wie diejenige einer DEBYE-SCHERRER-Kamera des gleichen Radius. Besitzt die GUINIER-Kamera somit einen Radius von 28,7 mm, so gilt beim Ausmessen der Abstände s [= R_1–R_1' in Abb. 3a bzw. 2 (R_x–F) in Abb. 3b] die Beziehung 4 mm = 1° von Θ; entsprechend sind bei einem Kamera-Radius von 57,4 mm bei der s-Bestimmung 8 mm einem Grad von Θ gleichzusetzen. Man kann deshalb eine normale DEBYE-SCHERRER-Aufnahme, gewonnen in einer Kamera vom Radius 57,4 mm, direkt neben eine Aufnahme einer 28,7-mm-GUINIER-Kamera halten und wird feststellen, daß die beiden Aufnahmen am gleichen Präparat in bezug auf Linienlage identisch sind. Die Intensitätsabstufung ist etwas unterschiedlich, da in einer DEBYE-SCHERRER-Kamera alle Strecken K–R (Abb. 1) gleich lang sind, in der GUINIER-Kamera jedoch verschieden (z. B. in Abb. 3b: PR_1 weicht von PR_2 ab).

Pulveraufnahmen, welche vermittels einer Rückstrahlkamera vom in Abb. 6 dargestellten Typus gewonnen wurden, lassen sich direkt wie normale DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen auswerten, nur muß daran gedacht werden, daß der Diagramm-Nullpunkt (Θ = 0°) nicht auf der Aufnahme enthalten ist, sondern nur der Punkt E, welcher einem Θ-Wert von 90° entspricht. Mißt man somit die Strecke R_1–R_1' (Abb. 6a) aus, so liefert sie den Winkel Θ' = 90°-Θ. Das mit schiefer Inzidenz aufgenommene Diagramm Abb. 7, hergestellt in einer Kamera der Bauart Rich. Seifert & Cie., zeigt eine Kalibrierung, die es gestattet, die Θ-Werte von 5° zu 5° direkt auf dem Film zu bestimmen und auch die genaue Lage des Punktes E auf dem Film zu ermitteln. Die Intensitätsabstufung ist gegenüber normalen Pulveraufnahmen infolge des speziellen Strahlenverlaufes im Präparat etwas verändert.

Ist einmal die Strecke s auf einem mit irgendeiner der beschriebenen Methoden aufgenommenen Diagramm ausgemessen worden, so kann nach den gemachten Angaben der zur betreffenden Linie zugehörige Beugungswinkel ohne weiteres ermittelt werden. Und dieser läßt dann vermittels Tabellenwerken direkt den entsprechenden Netzebenenabstandswert d auffinden.

Identifizierung vermittels Pulveraufnahmen

Im vorangehenden wurde gezeigt, wie die für jede Kristallart charakteristischen Netzebenenabstandswerte und zugehörigen Linienintensitäten ermittelt werden können. Der Zusammenhang zwischen Linienlage und Kristallgitter ist für Rutil in Abb. 9 veranschaulicht. Abb. 9a zeigt das dreidimensionale Rutilgitter, während dasselbe in Abb. 9b auf die Basisfläche projiziert ist. In diese Projektion sind Ausschnitte einiger Netzebenenscharen eingezeichnet, und zwar sind nur solche herausgegriffen, welche senkrecht auf der Zeichenebene stehen. Die vier eingezeichneten Scharen besitzen die Abstandswerte d_1, d_2, d_3 und d_4, welche 3,24, 2,29, 2,05 und 1,45 kX betragen. Diese Zahlen sind auch unter den in Tab. 2 enthaltenen d-Werten vorhanden, und zwar neben anderen, die auf der Abbildung nicht veranschaulicht sind, da sie Netzebenenscharen entsprechen, welche schief zur Projektionsebene stehen. In Abb. 9c ist schließlich die in Abb. 2 und Tab. 2 wiedergegebene Pulveraufnahme graphisch wiedergegeben, wie dies in der Literatur häufig geschieht. In diesem Fall ist als Ordinate die Intensität der Interferenzlinien, als Abszisse der Beugungswinkel Θ bzw. der Netzebenenabstand d aufgetragen. Die Bedeutung der Diagrammlinien geht aus den Verbindungslinien zwischen den Abbildungen 9b und c hervor. Häufig wird auf der Abszisse anstelle des Beugungswinkels sin Θ abgetragen, seltener auch einfach die Länge der s-Strecken in Millimetern. Beim Lesen derartiger Diagramme muß immer daran gedacht werden, daß Θ und somit auch sin Θ von der verwendeten Wellenlänge abhängig ist. Allgemeingültig sind somit nur die Diagramme mit di-

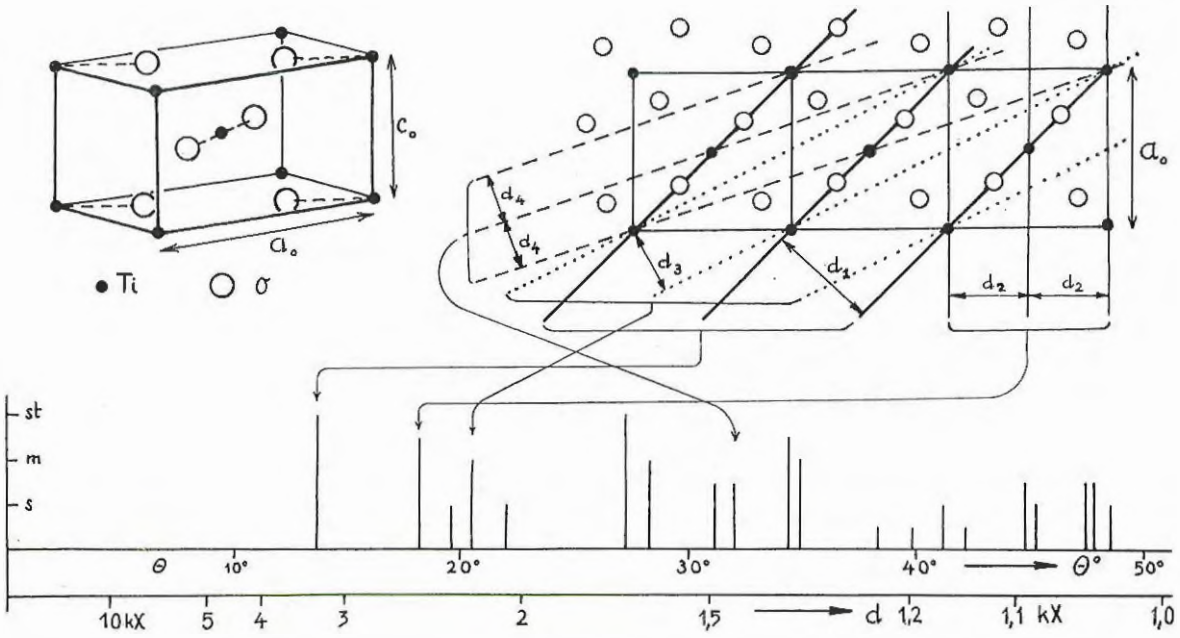


Abb. 9. Rutil. – *a)* Raumgitter. – *b)* Projektion des Gitters auf die Basisebene. Es sind vier Netzebenenscharen verschiedener Lage eingezeichnet, welche alle senkrecht auf der Figurenebene stehen. Entsprechende Netzebenenabstände: d_1, d_2, d_3, d_4. – *c)* Schematisches Pulverdiagramm, enthaltend die Alpha-Linien mit *d*-Werten über 1 kX, entsprechend der Tab. 2. Die Höhe der Linien zeigt die Intensität an. – Die Verbindungslinien zwischen den Figuren *b* und *c* deuten die Beziehungen zwischen Netzebenenscharen und Interferenzlinien an

rekter Auftragung der *d*-Werte in kX- bzw. Ångström-Einheiten.

Die Identifizierung einer fraglichen Substanz basiert nun darauf, daß man die gefundenen *d*- und Intensitäts-Werte mit denjenigen der in der Literatur enthaltenen oder selbst ermittelten Testaufnahmen vergleicht. Ein sehr großer Teil der in der Literatur enthaltenen Röntgenaufnahme-Auswertungen ist in einem Katalog gesammelt worden, der von der «American Society for Testing Materials» herausgegeben und ständig ergänzt wird[7]. Bis heute sind mehr als 5000 Substanzen aufgenommen worden. Jede Kristallart figuriert in diesem Katalog in Form einer Karte, wobei oft mehr als eine Karte vorhanden ist, wenn mehrere Literaturzitate mit voneinander abweichenden Werten vorliegen. Jede Karte enthält neben der chemischen Formel und eventuell dem entsprechenden Mineralnamen auch optische und kristallographische Daten, Angaben über die entsprechende Literaturstelle usf. Vor allem sind jedoch die Intensitäts- und *d*-Werte aller bekannten Linien tabelliert. Als Beispiel sei die Karte des Rutils in Abb. 10 veranschaulicht. Die Intensitäten sind als Zahlenwerte angegeben, und zwar wird die Intensität des stärksten Reflexes als 100 gesetzt, diejenige der übrigen Reflexe entsprechend den photometrisch gefundenen oder geschätzten Abstufungen als niedrigere Werte angegeben. Gewisse Karten enthalten auch eine Intensitätsabstufung von 1,0 bis 0,1. Unsere von Auge geschätzten Intensitätswerte (stark bis sehr schwach, z. B. entsprechend Tab. 2) lassen sich mit diesen Zahlenwerten leicht parallelisieren. – Außer den genannten Angaben sind oft auch noch die kristallographischen Indizes der Interferenzlinien aufgeführt, wie dies auch in Abb. 10 der Fall ist (Rubrik «hkl»).

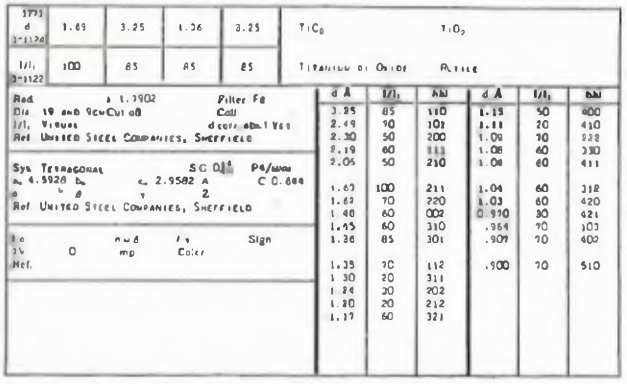


Abb. 10. Karte von Rutil aus dem ASTM-Röntgendiagramm-Katalog[7]

Damit eine bestimmte Karte innerhalb der Kartothek gefunden bzw. mit dem Diagramm einer unbekannten Substanz verglichen werden kann, sind die drei intensivsten Interferenzen als Leitlinien oben links speziell herausgeschrieben. Der ganze Katalog ist nach fallenden *d*-Werten der stärksten Linie geordnet. Die Karten mit gleichen ersten Leitwerten (z. B. Rutil = 1,69) sind nach fallenden Werten der zweitstärksten Linie geordnet, und wo nötig, ist schließlich eine weitere Einreihung nach sinkender Größe der drittstärksten Linie durchgeführt.

[7] *X-Ray Diffraction Data Cards.* Bis heute sind 5 Teile erschienen, 1945–1954. Herausgegeben von der American Society for Testing Materials, 1916 Race Street, Philadelphia 3 PA, USA.

Hat man irgendein Diagramm vor sich, so greift man die drei intensivsten Linien heraus und geht mit ihnen in den Katalog ein. Dabei muß selbstverständlich eine gewisse Fehlergröße mitberücksichtigt werden, indem man z. B. für Rutil nicht nur bei dem Wert 1,68 sucht, der aus unserer in Tab. 2 vermerkten Ausmessung hervorging, sondern auch bei den übrigen etwa zwischen 1,66 und 1,70 liegenden *d*-Werten. Sind mehrere starke Hauptlinien vorhanden, so soll nacheinander jede als intensivste eingesetzt werden. Beim Beispiel des Rutils (Tab. 2) hätte das Einsetzen des starken Reflexes 3,24kX zunächst nicht zum Ziele geführt, erst die visuell als ebenso stark eingeschätzte Linie mit $d = 1{,}684$ führt zur Rutil-Karte. Innerhalb der Karten mit gleichem Leitlinienwert sucht man sich jene heraus, welche als zweite Linie eine Größe besitzen, die mit einer der stärksten Interferenzen unserer Aufnahme übereinstimmt. Dadurch wird die Zahl der noch in Frage kommenden Karten stets sehr stark eingeengt. Das Einsetzen der dritten Linie führt fast immer dazu, daß nur noch sehr wenige Karten übrigbleiben, bei denen nun alle drei Hauptlinien mehr oder weniger genau mit unseren Werten übereinstimmen. Jetzt vergleicht man die auf ihnen vermerkten ganzen *d*-Wert-Tabellen mit derjenigen unserer fraglichen Substanz und findet dieselbe Linienfolge, falls es sich um die richtige Karte handelt. Über die zulässigen Abweichungen gibt die in Tab. 2 enthaltene Gegenüberstellung unserer Werte mit der ASTM-Karten-Tabelle (Kolonnen 1 und 6 gegenüber 7 und 8) Aufschluß.

Anhand der Angaben auf der gefundenen Karte kann man sich meist leicht davon überzeugen, ob die in Frage stehende Substanz wirklich mit der gefundenen Karte identisch ist, gibt doch meist der Chemismus genügend Möglichkeiten, das Resultat in seiner Richtigkeit abzuschätzen oder gar stichprobeweise nachzuprüfen. Liegen mehrere Karten vor, zwischen welchen entschieden werden muß, so ist es in sehr vielen Fällen möglich, auf Grund des angegebenen Chemismus den endgültigen Entscheid zu treffen, da ja in Handbüchern sofort nachgeschlagen werden kann, was für Eigenschaften (z. B. Farbe, Härte, Löslichkeit usf.) die noch möglichen Substanzen besitzen, wodurch sich in der Regel ein eindeutiges Resultat herbeiführen läßt. Ist dies nicht der Fall, so liefert eine Mikroanalyse oder eine Spektralanalyse sicher den Stichentscheid. Es muß jedoch betont werden, daß ein solcher zusätzlicher Aufwand nur in den seltensten Fällen nötig ist, insbesondere dann, wenn es sich um wenig untersuchte Substanzen oder Mischkristalle handelt, welche naturgemäß *d*-Werte besitzen, die ziemlich stark von denjenigen der Reinverbindungen abweichen. Im Katalog sind nur die chemisch reinen Stoffe enthalten.

In unklaren Fällen empfiehlt es sich, eine Testaufnahme an einer Vergleichsubstanz herzustellen; ergab z. B. die Benützung der Kartothek, daß es sich sehr wahrscheinlich um die Verbindung X handelt, so beschafft man sich diese und stellt sich eine Vergleichsaufnahme unter gleichen Versuchsbedingungen her. Hält man dann die beiden Aufnahmen direkt nebeneinander, so ist der Entscheid stets eindeutig möglich, da die Aufnahmen meist Details aufweisen, die aus der bloß zahlenmäßigen Gegenüberstellung nicht hervorgehen (Feinheiten der Intensitätsabstufung; sehr schwache, nicht einmeßbare Linien usf.).

Die Sucharbeit im Katalog wird ganz wesentlich dadurch erleichtert, daß ein Tabellenwerk in Buchform beigegeben ist, in welchem jede Karte mit ihren drei stärksten Linien und dem Chemismus aufgeführt ist, und zwar (im hinteren Teil, blaue Seiten) folgendermaßen: die Gesamtheit der *d*-Werte ist in kleine Intervalle geteilt, z. B. 1,69 bis 1,65, 1,64 bis 1,60, ... Auf wenigen Buchseiten sind jeweils alle Substanzen zusammengestellt, deren stärkste Linien in dieses Intervall fallen, und zwar auch dann, wenn erst die zweit- oder drittstärkste Linie einschlägig ist. Innerhalb einer solchen Gruppe ist wiederum eine Einreihung nach fallenden *d*-Werten der zweiten starken Linie durchgeführt. Man beginnt daher das Aufsuchen der einschlägigen Karten damit, daß man anhand dieses Buches im zutreffenden Intervall (bei Grenzfällen in zwei Intervallreihen) die betreffenden zweiten und dritten Linien nachschlägt. Man findet dabei jeweils die wenigen in allen drei Hauptlinien richtigen Karten. Diese sucht man sich hierauf heraus und verfährt wie oben dargelegt. Auch in diesem Falle soll eine Substanz nicht nur unter der als stärkst eingeschätzten Linie aufgesucht werden, sondern ebenso in den einschlägigen Intervallen der übrigen stärkeren Interferenzen. Rutil findet man z. B. innerhalb der Intervalle 3,29 bis 3,25, 2,49 bis 2,45, 1,69 bis 1,65 und 1,39 bis 1,35, somit bei den für die vier intensivsten Linien einschlägigen Gruppen. Schätzt man somit die Intensität aus irgendeinem Grund etwas falsch ein, so schadet dies für die Bestimmung weiter nichts.

Das zum Katalog gehörige Buch enthält noch weitere wertvolle Zusammenstellungen (weiße Seiten). Zunächst ist eine Tabelle vorhanden, in welcher alle im Katalog aufgenommenen Substanzen alphabetisch nach ihrem Chemismus geordnet aufgeführt sind, wobei die drei intensivsten Linien wiederum vermerkt sind. Vermutet man aus irgendwelchen Gründen, daß es sich z. B. um eine Ti-Verbindung handle, so kann schon mit Hilfe dieser Tabelle eine Vorkontrolle stattfinden, die eventuell sehr rasch zum Ziele führt. Der sichere Entscheid erfordert jedoch stets noch das Heraussuchen der Karte und den Vergleich aller vermerkten Linien mit den selbst ermittelten. Die organischen Verbindungen, welche in diesem Katalog leider anfänglich etwas stiefmütterlich behandelt wurden, nicht zuletzt deshalb, weil vielfach erst die modernen GUINIER-Kameras einwandfreie Diagramme derselben lieferten, sind gesondert tabelliert. Ebenso findet sich im ersten Teil des Buches ein alphabetisch nach den Namen geordnetes Verzeichnis aller

untersuchten Mineralien. Die Mineralien sind jedoch auch unter ihrer chemischen Formel in der Substanztabelle auffindbar.

Die vor 1954 erschienenen Teile der Nachschlagebücher wurden nur zusammen mit dem Kartensatz geliefert. Das 1954 zum vierten Nachtrag gelieferte, alle Karten umfassende Buch ist nun auch separat erhältlich. Ebenso können die Kartensätze in Form von Lochkarten geliefert werden. Den Mineralogen mag es interessieren, daß DE ASSUNÇÃO und GARRIDO ein dem genannten Katalog entsprechendes Buch über die Röntgendaten der Mineralien herausgegeben haben[8]. Ein entsprechendes russisches Werk publizierten BOLDYREV, MIKHEEV und KOVALEV[9].

Wendet man sämtliche oben genannte Hilfsmittel an, so ist es in den meisten Fällen möglich, nach Herstellung einer Pulveraufnahme innerhalb von höchstens zwei Stunden eine völlig unbekannte Substanz zu identifizieren, falls es sich um eine chemisch reine, kristallisierte Verbindung handelt und diese überhaupt im ASTM-Katalog vorhanden ist. Bei linienarmen Diagrammen sinkt der Zeitaufwand pro Analyse oft sogar unter eine Stunde, inbegriffen Ausmessung und Berechnungen. Dies zeigt deutlich, daß es sich um eine sehr leistungsfähige Analysenmethode handelt.

Einige Anwendungsbeispiele

Der beschriebene Analysengang ist dazu bestimmt, irgendwelche kristallisierte Substanzen zu identifizieren, deren Chemismus völlig unbekannt ist. Es ergeben sich naturgemäß zahlreiche Fälle, bei welchen gar nicht der ganze Gang erforderlich ist. In erster Linie kann es sich darum handeln, eine auf anderm Wege bereits analysierte oder sonstwie bekannte Substanz zu *verifizieren* oder das Analysenresultat insofern zu ergänzen, als z. B. bei bekanntem Chemismus noch die *Modifikation* bestimmt werden soll. In solchen Fällen genügt es in der Regel schon, wenn man nur wenige charakteristische Linien oder Liniengruppen ausmißt und direkt mit der einschlägigen Karte vergleicht. Dabei ist es auch ohne weiteres möglich, ganz ohne den ASTM-Katalog zu arbeiten, indem man sich einfach Testaufnahmen von den in Frage kommenden verbürgten Kristallarten herstellt und diese dann direkt visuell mit der Aufnahme der fraglichen Substanz vergleicht. Auch das obenerwähnte Tabellenbuch, welches von den Diagrammen stets nur die drei wichtigsten Linien aufzeigt, kann hier schon völlig genügen.

Des weiteren kommt es nicht selten vor, daß *Substanzgemische* analysiert werden müssen. Prinzipiell ergeben sich auch an Gemischen die Pulverdiagramme der Einzelsubstanzen, die nun jedoch einander überlagert sind. In diesen Fällen ist es nur selten möglich, eindeutige Resultate zu erhalten, falls nicht bereits irgendwelche Angaben über das Gemisch gemacht werden können. Ist z. B. der Gesamtchemismus bekannt, so besteht Aussicht auf eindeutigen Erfolg der Analyse. Aber auch dann, wenn eine Substanz sehr stark vorherrscht oder gar zum vorneherein bekannt ist, kann die Röntgenanalyse meist eindeutig durchgeführt werden, da in diesen Fällen die Interferenzlinien der Hauptsubstanz (oder der bekannten Verbindung) ausgeschieden und hierauf die verbleibenden Linien separat vorgenommen werden können. Die *Nachweisbarkeitsgrenze* einer Substanz A neben einer oder mehreren Kristallarten B, C, ... ist bei den einzelnen Kristallarten recht verschieden, oft liegt sie im Bereich weniger Prozente, dann wieder kann sie bis gegen ein Drittel der Gesamtmenge betragen. Es besteht vor allem eine starke Abhängigkeit vom Diagrammtypus der betreffenden reinen Kristallart selbst. Kubische Kristalle liefern z. B. linienarme Diagramme mit recht intensiven Einzellinien, während mit abnehmendem Symmetriegrad in der Regel immer linienreichere Röntgenogramme mit schwachen Einzellinien erscheinen. Ferner streuen Substanzen mit Atomen hoher Ordnungszahl sehr viel stärker und geben daher auch intensivere Linien als solche, welche nur Atomarten niedriger Ordnungszahl (z. B. die meisten organischen Stoffe) enthalten. Ist nun in einem Gemisch eine Kristallart X vorhanden, welche als solche mindestens einzelne starke Interferenzen liefert, so wird sie im Gemisch mit nur schwache Linien ergebenden Substanzen bis hinunter zu wenigen Prozenten nachweisbar sein. Bei geringen Beimengungen werden zwar die schwächeren Linien von X nicht mehr auf dem Diagramm erscheinen, aber die starken Linien sind noch deutlich erkennbar. Umgekehrt wird eine an und für sich schon nur schwache Linien ergebende Kristallart neben einer stark streuenden sehr bald nicht mehr nachweisbar sein. Falls man quantitative Analysen von Substanzgemischen auf röntgenographischem Wege durchführen will, so muß in jedem Einzelfall eine Testreihe hergestellt werden, auf Grund derer die Nachweisbarkeitsgrenzen sowie die Intensitätsveränderung einzelner charakteristischer Linien in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis festgelegt wird.

Bei den Röntgenanalysen muß ferner berücksichtigt werden, daß die Intensität der Linien einer bestimmten Substanz in hohem Maße von *Gitterstörungen* abhängig ist. Schnell ausgefällte Niederschläge enthalten meist sehr viele Gitterbaufehler, welche die Intensitätsabfolge der Interferenzen deutlich verändern können. Ferner können die zu untersuchenden Substanzen oder Teile eines Gemisches amorph sein. Nun ergeben jedoch amorphe Substanzen überhaupt keine (oder nur einzelne sehr breite) Linien im Röntgenogramm. Wenn man einerseits mittels der Röntgenanalyse nur die kristallinen Komponenten eines Substanzgemisches bestimmen kann, so ermöglicht sie es andererseits gerade auch, den Entscheid darüber zu treffen, ob eine Substanz *kristallin oder amorph* ist.

[8] C. T. DE ASSUNÇÃO und J. GARRIDO, *Tables pour la détermination des minéraux au moyen des rayons x*, Bull. Musée Minéralog. Fac. Sci. Lisbonne, No. 20–1, 6e Série (1952/53).

[9] A. K. BOLDYREV, V. I. MIKHEEV und G. A. KOVALEV, Zapiski Gornogo Instituta *11* (2) 1–57 (1938).

Eine weitere, wesentliche Bereicherung der Röntgenmethode beruht darauf, daß aus der *Linienbeschaffenheit* weitgehende Schlüsse auf die *Korngröße* der untersuchten Kristallart gezogen werden können. Sind die Linien punktiert, so liegt die Korngröße über 10^{-4} cm, sind sie kontinuierlich und scharf gezeichnet (unter Voraussetzung einer einwandfreien Versuchstechnik), so darf eine bei 10^{-4} cm liegende Kristallgröße angenommen werden, während bei geringeren Korngrößen zunehmend breitere Linien erscheinen. Aus der Linienbreite kann in diesen Fällen die Teilchengröße berechnet werden. Ebenso bewirken *Gitterstörungen* eine Verbreiterung der Interferenzen. Man kann daher auch die Veränderung der Korngröße oder der Gitterqualität einer bestimmten Substanz anhand von Röntgenaufnahmen ermitteln. Eingehende Ausführungen hierüber hat z. B. BRANDENBERGER[10] veröffentlicht.

[10] E. BRANDENBERGER, *Röntgenographisch-analytische Chemie*, Verlag Birkhäuser, Basel 1945.

Ein Vorteil der Röntgenanalyse besteht darin, daß sie mit sehr geringen Substanzmengen (höchstens einigen Milligramm) auskommt, und dieselben nach der Versuchsdurchführung unverändert wieder zur Verfügung stehen. Man kann z. B. ein und dieselbe Probe während ihrer Umwandlung (falls diese nicht allzuschnell abläuft), ihrer Alterung oder Glühprozessen immer wieder röntgen, sei es, daß man das Pulver jeweils zurückgewinnt oder daß man vermittels einer Anstrahlungsmethode (Abb. 6) arbeitet. Es gibt auch spezielle Kameras, in welchen das Präparat während einer Glühung (bei konstanter Temperatur oder während der Erhitzung bzw. Abkühlung) dauernd verfolgt werden kann. Die Pulvermethode eignet sich daher besonders auch dann, wenn *Reaktionen im festen Zustand* zu untersuchen sind. Die qualitative Röntgenanalyse ist somit eine sehr vielseitig anwendbare und bei einiger Übung recht schnell arbeitende Analysenmethode, deren Anwendung in vielen Fällen Erfolg verspricht, wo die bisher üblichen Verfahren versagen oder zuwenig eindeutige Ergebnisse ergeben.

Nouveaux progrès dans la chimie et l'industrie des parfums synthétiques

Par YVES-RENÉ NAVES, Docteur ès sciences

Collaborateur scientifique de L. Givaudan et Cie S. A. à Vernier-Genève

J'ai exposé il y a trois ans, à Paris, devant la Société Chimique de France, les progrès qui ont été effectués durant les quinze à vingt précédentes années, dans la chimie et dans l'industrie des parfums synthétiques. Je vais tenter de présenter ici ceux qui ont été accomplis depuis lors, de montrer dans quelle mesure l'optimisme qu'on pouvait manifester en 1950 au sujet de l'évolution en cours a été satisfait par ces progrès et de distinguer suivant quelles voies éprouvées les chercheurs paraissent devoir œuvrer avec profit.

Certes, les progrès d'ordre chimique de l'industrie des parfums synthétiques sont aujourd'hui quelque peu éclipsés par ceux infiniment plus spectaculaires d'autres branches de l'industrie chimique organique, par exemple celles des médicaments, des textiles artificiels, des plastiques. Il convient toutefois de remarquer que cette industrie des parfums synthétiques n'est qu'une petite industrie, qu'elle ne comprend qu'un très petit nombre de grandes entreprises possédant les moyens de recherche modernes et l'on doit déplorer à ce sujet qu'une fraction importante de la recherche soit stérilisée dans une concurrence assez vaine ; tout esprit réfléchi ne peut que souhaiter que l'industrie des parfums synthétiques aboutisse à une mise en commun des ressources de ses laboratoires qui rejetterait au passé des rivalités paralysantes et coûteuses.

Il est très difficile à l'industrie des parfums synthétiques d'assurer convenablement la protection de ses créations et les raisons en sont multiples. De ce fait, il résulte que beaucoup de résultats de recherches sont confidentiels et que nombre de nouvelles substances ne sont commercialisées que sous la forme de mélanges (dits spécialités ou bases) destinés à la parfumerie ou aux aromes et renfermant plusieurs substances odorantes plus ou moins heureusement masquées à la curiosité de l'analyste. Il est donc fort difficile, sinon quasiment impossible, au chimiste qui ne se trouve pas au cœur de cette industrie et qui ne dispose pas des moyens d'étude et d'information d'une grande entreprise moderne, d'acquérir par lui-même des vues étendues et justes sur les progrès accomplis ou en cours. Un esprit inconscient de cette situation et présomptueux peut inférer des aspects bornés et plus ou moins confus qui lui sont seuls permis, des jugements impropres.

I. Considérations générales sur les parfums synthétiques

Certaines considérations s'imposent de plus en plus à qui veut prendre, de l'extérieur, une vue juste des progrès de l'industrie des parfums synthétiques. Il nous semble nécessaire de les présenter ici. Si banale que paraisse l'affirmation, il convient de rappeler que pour faire un parfum synthétique, il faut trois sortes de gens : des chimistes, des parfumeurs et des consommateurs. Il ne suffit pas qu'une substance soit d'un prix abordable

et soit odorante, ni même que son odeur l'apparente à celle d'un produit odorant classique, pour qu'elle devienne un parfum synthétique. Il faut que le parfumeur apprenne à l'incorporer dans un parfum susceptible de retenir l'intérêt du consommateur, intérêt que le parfumeur saura, avec l'aide du vendeur, éveiller, développer et fixer plus ou moins durablement.

Le chimiste à la recherche de nouvelles substances odorantes est-il en mesure d'appréhender l'intérêt du parfumeur et ses prolongements dans celui du consommateur ? Une réponse affirmative dénoterait autant de superficialité que de présomption, elle prétendrait faire une règle d'une juxtaposition de qualités et de compétences qui n'est, à la vérité, que fort exceptionnelle.

Il existe en effet une opposition presque générale entre les dispositions et les disciplines du chimiste et celles du parfumeur. Le chimiste œuvre suivant les règles rigides de la logique scientifique, dans le domaine des relations et des structures moléculaires. Par contre, le parfumeur est un artiste qui se réfère plus aux effets qu'aux causes profondes, dont la satisfaction n'est pas de réaliser expérimentalement des prévisions logiques, mais d'atteindre et de retenir la sensibilité du consommateur. L'origine des produits, la connaissance des procédés qui les ont élaborés ne sont pour lui, tout au plus, que des références de la qualité.

Cependant, autant qu'un créateur de nouvelles substances odorantes, d'artisan de productions meilleures et moins coûteuses, le chimiste peut être un guide pour le parfumeur. Qui eût prévu que l'indol, le scatol, aux relents excrémentiels, deviendraient d'importants parfums synthétiques jusqu'au moment où le parfumeur apprit, par le truchement du chimiste analyste, le rôle que la Nature a conféré à ces substances dans de nobles parfums de fleurs ? Qui, mieux que le chimiste, est en mesure de mettre le parfumeur en garde contre les incompatibilités entre telle substance odorante et d'autres ingrédients du produit parfumé, contre les effets néfastes de certaines des conditions physiques ou biologiques de l'emploi, d'interpréter des constatations empiriques fortuites en vue d'en étendre la portée et l'usage ?

De l'échange des expériences entre parfumeurs et chimistes, il résulte, de façon sans cesse mieux affirmée, que le parfum ne se comporte pas comme la simple juxtaposition des odeurs des substances qui entrent dans sa composition. Quoique nous soyons encore presque ignorants au sujet des mécanismes par lesquels la qualité odorante nous plonge dans certain état de plaisir esthétique, d'appel alimentaire ou d'attrait sexuel, nous pouvons pressentir et souvent constater qu'y participent des modificateurs de l'émission odorante, des sensibilisateurs des organes de l'olfaction dont la connaissance est distincte de celle de l'odeur de chacun des composants du parfum, que certaines substances d'odeur faible ou nulle que nous introduisons dans le parfum peuvent y jouer un rôle important.

De ces substances, le maltol est sans doute l'une des plus nettes illustrations ; on peut encore mentionner à ce sujet nombre de corps classés comme «fixateurs». J'ai proposé de cataloguer toutes celles dont l'odeur est nulle ou bien dont l'intervention dans les parfums est hors de mesure avec l'odeur propre (par exemple le nérolidol, d'autres alcools et des esters sesquiterpéniques), comme «parfums indirects»[1].

Rappelons cette pensée de Lord KELVIN : «Si vous savez mesurer ce dont vous parlez et l'exprimer par un nombre, alors seulement vous connaissez quelque chose de votre sujet.» D'un strict point de vue scientifique, en vérité, nous ne connaissons pas grand chose de la qualité odorante. L'une des rares données numériques que l'on ait su établir dans le domaine de l'olfactique résulte de la mesure du «minimum perceptible», soit la concentration atmosphérique à laquelle nous commençons de percevoir l'odeur. C'est la «puissance odorante» d'après PASSY. On l'exprime en olfacties (nombre de molécules par cm^3). Sa détermination a permis de constater que certains racémiques sont plus odorants que les antipodes (ionones[2] ; irones[3]) et de reconnaître des différences entre antipodes (menthols[4]), déterminations qui intéressent au premier chef l'industrie des parfums synthétiques.

On connaît depuis longtemps les fortes différences entre odeurs de stéréoisomères soit cyclaniques, soit éthyléniques (menthols ; bornéol et isobornéol ; géraniol et nérol). De nouveaux exemples en sont donnés par les irones. Tandis que les iso-α-irones possèdent l'odeur de violette des ionones méthylées dans la chaîne cétonique, l'α-irone et la néo-α-irone sentent la framboise et l'iris[3].

Les beaux travaux de HARPER et CROMBIE et d'autres chimistes ont porté sur un certain nombre de stéréoisomères éthyléniques : jasmones[5] ; hexénols[6] ; nonadiénals[7] ; ajoutons les civettones[8]. Tout ceci aussi importe grandement à l'industrie des matières odorantes.

La plupart des parfums synthétiques aujourd'hui utilisés ont leur origine dans l'étude de substances naturelles odorantes, soit que l'on eût le désir de s'affranchir des caprices de la production végétale ou celui de surmonter l'inconvénient d'un prix trop élevé, soit que l'on voulût accéder aisément aux substances pures. Bien plus, la connaissance de la structure des substances odorantes naturelles a fourni l'inspiration pour la synthèse d'homologues ou d'analogues, de dérivés, eux-mêmes odorants.

[1] NAVES, Riv. Ital. Essenze, *33*, 602 (1951).
[2] NAVES, Helv. Chim. Acta *30*, 771 (1947).
[3] NAVES, C. R. Acad. Sci. *237*, 1168 (1953).
[4] DOLL et BOURNOT, Ber. Schimmel *1948*, 150.
[5] CROMBIE et HARPER, Perfumery Record *41*, 197 (1950); J. Chem. Soc., *1950*, 873.
[6] Voyez [5] et SONDHEIMER, J. Chem. Soc. *1950*, 877.
[7] SONDHEIMER, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 4040 (1953).
[8] STOLL, Helv. Chim. Acta *31*, 543 (1948).

En fait, l'étude des matières naturelles odorantes et de leurs constituants demeure la source la plus fructueuse des progrès dans la création de parfums synthétiques.

Cependant, du développement des recherches chimiques de tous ordres ont surgi d'autres substances odorantes, dont nul produit biologique n'a pu nous livrer l'inspiration ; ces rencontres de hasard ont été exploitées par l'édification d'homologues, d'analogues et de dérivés : ce sont entre autres les nitromusces, les esters acétyléniques ou glycidiques, les acétals glycoliques, les lactones d'hydroxy-acides aliphatiques, des dérivés halogénés tels que le bromo-styrolène, le p-p'-difluoro-diphényle.

On pouvait espérer que le développement vertigineux des travaux chimiques de tous ordres aurait précipité notre enrichissement en parfums synthétiques de cette catégorie. En dépit du nombre élevé de substances nouvelles soumises au parfumeur, nous sommes loin d'y atteindre. Les grandes entreprises multiformes, géants de l'industrie chimique, possédant une branche d'industrie des parfums et des liaisons internes judicieuses sont, en dépit de l'étendue de leurs travaux de synthèses, bien loin d'apporter au développement de la liste des parfums synthétiques une contribution pouvant rivaliser avec celle des producteurs de parfums synthétiques, en particulier de ceux de Suisse, dont les laboratoires recherchent des inspirations dans l'analyse des matières odorantes naturelles et dans l'étude structurale de leurs constituants. Les années 1950 à 1954 ne se singularisent en rien à ce titre à l'égard des périodes précédentes.

Le parfumeur est d'ailleurs guidé et soutenu dans l'étude de substances reproduisant des modèles naturels ou de substances voisines par son expérience dans l'emploi des produits naturels. Il en appelle de ses créations à un consommateur déjà informé et réceptif. En même temps il est débordé, submergé par les demandes d'études d'applications d'innombrables substances odorantes synthétiques d'autres origines. Ses facultés d'attention et d'enthousiasme autant que l'attraction du consommateur sont étouffées par la satiété : celle-ci suscite des exigences malaisées à satisfaire car une société comblée est difficile et ingrate. Tel chimiste, sacré grand homme il y a trente ans ou plus, pour avoir préparé quelque aldéhyde ou ester, ne serait considéré aujourd'hui que comme un laborant de quinzième ordre tant sont apparus de rivaux dans cette activité facile et devenue de médiocre rendement.

II. Les progrès récents et prochains

Après ce préliminaire nécessaire qui aidera à en comprendre le sens et la portée, nous allons considérer les progrès accomplis par l'industrie et par la chimie des parfums synthétiques de 1950 à fin 1953. Ces progrès ne sauraient être considérés isolément par rapport à l'économie générale. Ils ont été influencés par la réapparition sur les marchés des matières premières des huiles essentielles de l'Extrême-Orient, en particulier des essences de lemongrass, de citronelle, de Ho de Formose et des essences de menthe et du menthol du Japon, et par la vive poussée des prix qui a suivi l'ouverture des hostilités en Corée et qui a donné un nouvel élan à l'étude des matières premières de remplacement.

L'un des traits les plus marquants de l'évolution de l'industrie organique est le recours aux réactions de la synthèse fondamentale, à partir d'oxyde de carbone, d'acétylène, d'éthylène, de méthane, qui vient pallier aux irrégularités ou aux caprices de la production végétale. On ne saurait douter de voir l'industrie des parfums synthétiques s'accorder largement à cette évolution en édifiant bientôt, par la synthèse totale, ses grandes matières premières de la série terpénique et de la série sesquiterpénique.

Les temps sont proches où l'industrie de synthèse concurrencera avec succès et dans une très forte mesure la production végétale du linalol, du géraniol, du citronellol, du nérolidol, du farnésol, de leurs esters, des citrals, du citronellal et accomplira la synthèse totale des pseudoionones.

Les modèles de ces accomplissements se trouvent dans les synthèses depuis longtemps classiques grâce à RUZICKA et à FORNASIR du linalol et du géraniol, du nérolidol et du farnésol, dans des réalisations nouvelles de la réaction de CARROLL, étudiée par KIMEL et COPE et par NAVES, qui transforme les acétylacétates des vinyl-dialcoylcarbinols en cétones β,γ-éthyléniques possédant trois atomes de carbone de plus que l'alcool de départ (par exemple la synthèse de la méthylhepténone à partir du diméthyl-vinyl-carbinol, celle de la géranylacétone à partir du linalol) ; dans une extension de la réaction de CARROLL aux acétylacétates des éthynyldiacoylcarbinols, conduisant aux diénones α,β–γ,δ et aux allénones isomères (par exemple la synthèse de la pseudoionone à partir de la méthyl-hepténone, de la pseudoirone à partir de la diméthyl-2,3-heptène-2-one-6), extension déjà décrite par KIMEL et SAX et par LACEY.

La production de ces matières premières échappera aux aléas de la production végétale, aux spéculations portant sur cette dernière et nous pourrons compter sur des taux de pureté chimique ou olfactive bien définis et stables.

Le suréquipement commercial intervenu depuis la guerre et les approvisionnements excessifs constitués en 1950–1951 ont provoqué une disproportion momentanée entre la production des parfums synthétiques et les capacités d'absorption d'un marché dont les nouveaux venus, encouragés par la facilité de quelques années, ignoraient jusqu'ici la sensibilité. Les mécomptes qui ont été éprouvés, certaines difficultés, ne sont que des rappels à la mesure que les réalités ont infligées à de trop hâtives ambitions. En fait, à l'égard d'un marché entre tous difficile, les producteurs d'ancienne et grande expérience, prudemment et sagement novateurs, ont accentué leur emprise.

Pour nous faire une idée numérique de l'évolution générale de la production des parfums synthétiques, nous n'avons guère que le recours aux statistiques de l'United States Tariff Commission (Synthetic Organic Chemicals, United States Production and Sales). Examinons les chiffres de 1949 et 1952 (ceux de 1953 ne seront accessibles que dans quelques mois); à côté pour les plus importants produits mentionnés, les tonnages et prix moyens:

	Production (en tonnes)		Prix moyen (fr.s. par kg)	
	1949	1952	1949	1952
Alcool benzylique	235,5	260,8	4.47	4.81
Acétate de benzyle	186,5	190,0	5.49	5.39
Benzoate de benzyle	139,7	48,8	6.95	5.69
Salicylate de benzyle	11,1	9,5	14.00	13.12
Alcool phényléthylique	238,8	309,4	11.32	–
Salicylate de méthyle	1170,7	1120,4	3.30	4.28
Salicylate d'amyle	106,1	85,3	6.37	6.37
Aldéhyde anisique	76,0	50,3	16.77	20.70
Méthylphénylglycidate d'éthyle	1,6	1,8	45.20	49.58
Cinnamate de méthyle	15,8	14,5	13.32	12.15
Aldéhyde α-amylcinnamique	44,8	68,5	15.07	14.63
Coumarine	134,1	132,0	24.93	25.61
Eugénol	42,6	27,6	16.53	26.63
Isoeugénol	20,2	19,9	25.91	34.95
Safrol	123,5	61,7	5.98	8.17
Héliotropine	60,4	–	23.52	24.64
Géraniol	292,9	140,6	15.89	8.65
Acétate de géranyle	24,2	18,1	22.26	19.30
Linalol	30,0	61,7	38.59	42.82
Acétate de linalyle	29,2	46,7	37.37	50.55
Citronellol	62,2	51,7	24.25	16.28
Hydroxycitronellal	48,8	49,0	60.27	–
Menthol	115,1	176,9	67.02	47.87
Terpinéols	415,0	822,4	19.05	1.80
Acétate de terpényle	63,6	80,7	4.47	4.57
Citral	16,8	19,5	37.62	31.30
α-ionone	5,7	11,3	54.92	43.69
Mélanges α- et β-ionones	33,4	21,7	36.16	34.95
Méthylionones	34,4	53,9	43.60	51.76
Acétate de cédryle	8,4	8,6	21.82	21.29
Acétate de vétyvényle	2,2	4,5	155.63	318.35

Parler des progrès accomplis dans la chimie des parfums synthétiques est un objet fort vaste dans le traitement duquel il importe de se limiter. Aussi ne considérons-nous que les sujets intéressant des réalisations en cours ou se trouvant à notre portée immédiate et nous délaisserons ce qui n'est encore que matière à de pures spéculations sur l'avenir. Que l'on entende bien que cette restriction volontaire n'implique aucun désintérêt pour des travaux qu'on peut appeler aujourd'hui de «science pure» mais qui seront peut-être les sûres assises de la «science appliquée» de demain. Il est indiscutable que parmi les progrès auxquels cette restriction nous attache, ceux qui intéressent les domaines suivants sont les plus dignes d'attention:

a) ionones et irones
b) produits à odeurs ambrées dérivant du sclaréol ou du farnésol
c) substances odorantes à grands cycles
d) thymol, carvacrol, carvone et menthols
e) dérivés du pinène ou du nopinène
f) musces nitrés et analogues
g) vanilline, vanitrope et coumarine.

Nous allons les considérer tour à tour.

(A suivre)

Chronique Chronik Cronaca

Der Kampf gegen die Verschmutzung von Luft und Wasser

In den Vereinigten Staaten hat der Abwehrkampf in den letzten Jahren große Fortschritte zu verzeichnen. Aus diesem Grund hat die «Organisation Européenne de Coopération Economique» (OECE) im Juni dieses Jahres eine Sondermission nach den USA entsandt, um dort die Möglichkeiten einer wirksamen Abwehr eingehend zu studieren. Der Expertenkommission gehören elf Mitglieder von sieben Ländern an, die der OECE angeschlossen sind.

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

Neue Mitglieder

Elsener Anton, dipl. Chem., Mörsbergerstraße 36, Basel
Schenker Fausto, stud. Ing.-Chem., Eichbühlstraße 13, Zürich 1

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

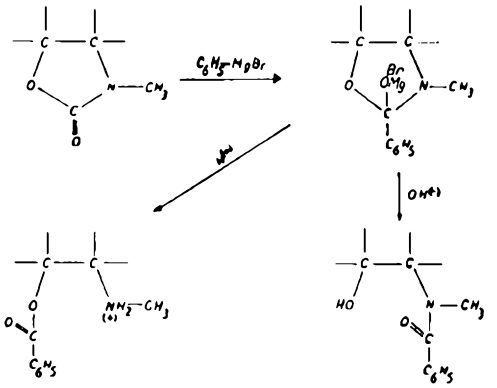
Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung in Zürich am 28. Februar 1954

G. Fodor (Mitarbeiter: Ö. Kovács, J. Tóth, I. Weisz und I. Vincze, Szeged/Ungarn), *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Stereochemie der Tropan-Alkaloide* (s. Chimia *8*, 95, 1954)

Es wird auf die neuesten Versuchsergebnisse hingedeutet[1], wodurch das Intermediäre der N→O Acylwanderungen sich in Form eines gemischten Mg-Salzes kristallinisch fassen ließ. Beim Zersetzen desselben mit Säure konnte ein Aminoestersalz, durch Einwirkung von Alkali hingegen das N-Acylderivat erhalten werden.

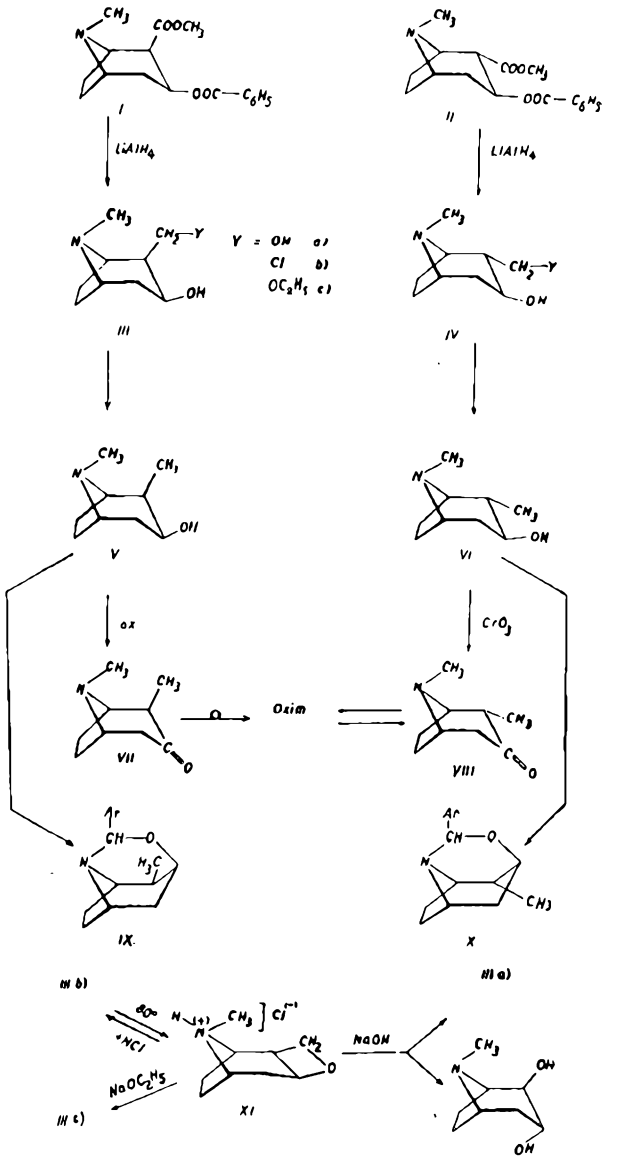


Auf dieser Grundlage ist nun der Mechanismus dieser Acylwanderungen aufgeklärt und die Reaktion konnte zu einer allgemeinen Konfigurationsbestimmungsmethode ausgearbeitet werden.

Cocain (I) und ψ-Cocain (II) wurden durch Hydrogenolyse in Ecgoninol (IIIa) und in IVa überführt und letztere auf dem Wege der epimeren Chlormethylabkömmlinge (IIIb bzw. IVb) zu den 2-Methyl-3-tropanolen (V bzw. VI) reduziert. V ließ sich nach Oppenauer glatt zu einem Keton (VII) oxydieren, welches beim Oximieren in alkalischer Lösung eine Umlagerung zum Keton VIII erleidet. Da sich letzteres umkehrbar oximieren ließ, so ist die C_2-Epimerie von I und II endgültiger Weise festgestellt.

Als zusätzliche Beweise dienten 1. die m-Oxazinbildung (IX) mittels p-Nitrobenzaldehyds sowohl aus *nor*-V als auch von (X) aus *nor*-VI; 2. die Bewirkung der Benzoylwanderung O→N im Falle des O-Benzoyl-*nor*-ecgonins[2] und des umgekehrten Vorganges N→O seitens anderer Autoren[3]; 3. Acylwanderungsversuche positiven Ablaufens bei N-Benzoyl-*nor*-V und *nor*-VI. Die *cis*-Stellung der COOH- und OH-Gruppe in I und *trans*-Lage in II folgt u. a. aus der Bildung eines Benzalacetals aus III, aber nicht aus IV[4].

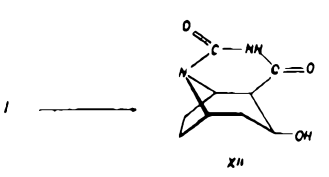
Dieser Beweis wurde nun in endgültiger Weise durch die Bildung eines inneren Äthers (XI) aus 2-Chlormethyl-3-tropanol (IIIb) unterstützt. Das Salz dieses Äthers ist nicht hydrierbar, zeigt aber sowohl Laugen wie auch Säuren gegenüber eine große Unbeständigkeit. Auf Einwirkung von Salzsäure entsteht z. B. wiederum IIIb, während unter Einwirkung von Natriumäthylat in Äthanol eine Äthanolanlagerung erfolgte. Diese Eigenschaften lassen sich durch das Vorhandensein eines gespannten inneren Äthers am besten deuten.



Die Bildung dieses Äthers ist nur im Falle der cis-Stellung von CH_2Y und OH in III, folglich im Falle desselben Verhältnisses bei I, zu verstehen. Auf dieser Grundlage kommt dem Cocain die Struktur des (−)2β-Carbomethoxy-3β-benzoyloxy-tropans und dem ψ-Cocain die des (+)2α-Carbomethoxy-3β-benzoyloxy-tropans zu.

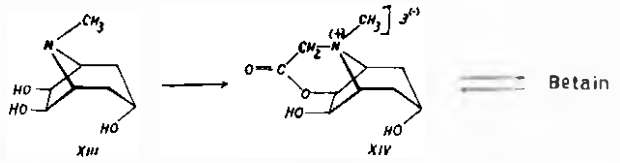
Der innere Äther (XI) bietet zugleich die Möglichkeit zur Kenntnis der stereochemisch bisher noch nicht untersuchten sauerstoffhaltigen Vierringe.

Der Substituent am C_2 von I ließ sich mit dem Stickstoff verbinden, indem man N-Cyan-norcocain in N-Carbamyl-norcocain überführte und letzteres der Kondensation mittels $NaOCH_3$ bei −15° zum zyklischen Ureid (XII) unterwarf.



[1] K. Koczka, Kandidaten-Dissertation, Szeged 1954.
[2] S. P. Findlay, J. Amer. Chem. Soc. *75*, 4624 (1953).
[3] G. Fodor, Ö. Kovács und I. Weisz, Nature *173* (1954), im Druck; Helv. Chim. Acta *37*, 892 (1954).
[4] G. Fodor, Nature *170*, 278 (1952).

Andererseits ist eine Methode zum direkten Konfigurationsbeweis von Aminoalkoholen mit tertiär gebundenem Stickstoff bekanntgegeben. Diese besteht in der Kondensation von Oscin, dl(–)3α, 6β-dioxy-tropan und von Teloidin(XIII) mit Jodessigester zu den entsprechenden quaternären Lactonsalzen (z. B XIV).



Hiedurch ist endlich die Struktur aller am endo-Äthylenring O-Funktion enthaltender Tropanderivate sichergestellt.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Quaternisierung von Tropanderivaten in allen bisher von den Autoren untersuchten Fällen[5,6] selektiv seitens der endo-Äthylenbrücke verläuft. Die Deutung dieser Frage sowohl die des biogenetischen Zusammenhanges aller an $C_{6(7)}$ O-Funktion enthaltenden Tropanalkaloide soll an anderem Orte[6] erfolgen. Autoreferat

[5] G. Fodor, K. Koczka und J. Lestyan, Magyar Kémiai Folyóirat 59, 242 (1953).

[6] G. Fodor, J. Tóth und J. Vincze, Helv. Chim. Acta 37, 907 (1954).

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Herausgeber: W. Foerst. 3. Auflage. Urban & Schwarzenberg, München 1953. Band 3, XI + 851 Seiten, gebunden DM 108.–; Band 4, XI + 842 Seiten, gebunden DM 108.–. – Seit jeher zählt der «Ullmann» zu den bedeutendsten deutschsprachigen Werken der chemischen Fachliteratur. Er befaßt sich mit dem Gesamtgebiet der Chemie und deren Randgebieten. Es ist kein Handbuch der reinen Wissenschaft, sondern legt das Hauptgewicht auf die Arbeitsmethoden der chemisch-industriellen Praxis. Verständnis und Planung der Reaktionsführung wird durch Erläuterung von Begriffen, Vorgängen und Methoden der allgemeinen und physikalischen Chemie gestützt. Theoretische Erwägungen und Erkenntnisse der Grundlagenforschung sind sinnvoll in das Ganze eingefügt. – Die unaufhaltsame Entwicklung der technischen Chemie in den letzten zwanzig Jahren hat eine Neuherausgabe dieses Standardwerkes notwendig gemacht. Die neue Auflage will alle technisch-wissenschaftlichen Fortschritte und den Stand der Literatur des In- und Auslandes mit Einschluß der Patentliteratur berücksichtigen. Die Autoren sind bestrebt, bei bewußtem Verzicht auf absolute Vollständigkeit, alles Wesentliche der Neuentwicklungen im Text zu verarbeiten. – Die Enzyklopädie läßt die Wichtigkeit des theoretischen Durchdringens der apparativen Verfahrenstechnik erkennen, welche sich zum Ziel setzt, jede chemische Operation systematisch auf *unit operations* zurückzuführen und damit dem Spezialfall seinen Platz im Gesamtplan zuzuweisen. – Dem vierzehnbändigen Werk sind zwei systematische Bände vorangestellt. Diese gehen auf alles *Grundsätzliche* ein, indem sie die immer wiederkehrenden Fragen beantworten, die sich dem Chemiker und Ingenieur im Betrieb stellen. Die beiden Bände (Band 1: *Chemischer Apparatebau und Verfahrenstechnik*, ist bereits erschienen (vgl. Chimia 6, 70, 1952); Band 2: *Betrieb und Laboratorium*, steht noch aus) entlasten den enzyklopädischen Hauptteil des Handbuches, dem die *spezielle* Behandlung der jeweiligen Probleme vorbehalten bleibt. Der letzte Band der Neuauflage ist als ausführlicher Registerband vorgesehen. – Die Bearbeitung des neuen «Ullmann» hat Dr. W. Foerst übernommen. An seiner Seite steht ein Mitarbeiterstab, dem namhafte Wissenschafter und Spezialisten aus Industrie und Hochschulen angehören. Der Text ist im allgemeinen nach folgenden Gesichtspunkten gegliedert: Geschichtliches – Eigenschaften – Vorkommen – Darstellung – Qualität und Analyse – Verwendung – Toxikologie – Derivate – Wirtschaftliches – Literatur. Hinweise auf spezielle Literatur und Patente finden sich im laufenden Text eingefügt. Eine zusammenfassende Literaturübersicht folgt am Schluß der einzelnen Abhandlungen.

Band 3: Abietinsäure bis Arsenverbindungen (mit 206 Abbildungen). Der vorliegende Band leitet den enzyklopädischen Teil des Handbuches ein. Dem Text ist ein Verzeichnis der Stichworte, der Autoren und der vorkommenden Abkürzungen vorangenommen. Die Aufstellung zeigt, daß die nach 72 Stichworten alphabetisch angeordneten Abschnitte durch 67 Autoren bearbeitet worden sind. – Die Bedeutung des Aluminiums in der technischen Chemie kommt in den umfassenden Kapiteln zum Ausdruck, welche dem chemischen Element, seinen Legierungen und Verbindungen gewidmet sind (98 Seiten). Antimon und Arsen sowie deren Verbindungen nehmen 23 bzw. 24 Seiten Text in Anspruch. Der Abschnitt «Alkaloide» wurde von Prof. Dr. A. Stoll und Dr. E. Jucker (Sandoz AG., Basel) bearbeitet (103 Seiten). Der Behandlung der Antibiotika wurde ebenfalls große Beachtung geschenkt (67 Seiten). Viel Gewicht wurde auch dem Ammoniak und den Ammoniumverbindungen (insgesamt 111 Seiten), sowie dem Anthracen, Anthrachinon und den vom letzteren abgeleiteten Farbstoffen und Vorprodukten beigemessen (76 Seiten). – Die Ausführungen zu den übrigen Stichworten stehen qualitativ nicht hinter den vorerwähnten zurück. Um nur einige davon zu nennen: Acetylen, Acetaldehyd, Acetat-Reyon und -Zellwolle, Äther, Alkohole, Aktive feste Stoffe, Aminosäuren.

Band 4: Arzneimittel bis Calcium (mit 268 Abbildungen). Auch in diesem Band zeigen sich die Vorteile der straffen Zusammenfassung, welche sich durch Einordnung früher einzelner, zerstreuter Abschnitte unter *Haupt*stichworte erzielen lassen. Dieses Prinzip gestattet auch, sonst unvermeidliche Wiederholungen zu umgehen. 72 Autoren teilen sich in die Bearbeitung von 56 Stichworten. Der vorliegende Band bringt die chemischen Elemente Barium, Beryllium, Blei, Bor, Brom, Cadmium, Caesium und Calcium zur Darstellung. Das Blei und dessen Legierungen und Verbindungen erfahren eine bevorzugte Behandlung (89 Seiten). Jeder größere Abschnitt des Handbuches, so auch derjenige des Bleies, wird durch eine kurze Übersicht des Inhaltes eingeleitet. Das Kapitel «Azo-Farbstoffe» nimmt etwa ebensoviel Raum in Anspruch. Die Auflockerung des Textes zu dieser technisch eminent wichtigen Verbindungsgruppe durch Tabellen wird angenehm empfunden. Entsprechend dem Charakter des Werkes erfährt auch der Abschnitt «Arzneimittelzubereitung» eine umfassende Darstellung (40 Seiten). Den «Baustoffen» und «Bitumen» sind 25 bzw. 35, dem «Bier» und seiner Technologie 60 Seiten gewidmet. Die Bearbeitung des Stichwortes «Baumwolle» hat Prof. Dr. R. Haller (Richen/Basel), die der «Blutgerinnung» P.-D. Dr. A. Winterstein (F. Hoffmann-La Roche AG., Basel) übernommen. Auch Benzol und zahlreiche Derivate desselben kommen ausführlich zur Behandlung. Nicht unerwähnt bleiben sollen die Kapitel «Atombau» und «Chemische Bindung», welche das vorwiegend nach technischen Gesichtspunkten ausgerichtete Handbuch vorteilhaft ergänzen. – Die Sorgfalt in der textlichen Zusammenstellung und die vorbildliche Ausstattung der «Ullmann-Encyklopädie» garantieren den Herausgebern den Erfolg des deutschsprachigen Standardwerkes. H. Ammann

Organic Coating Technology, Vol. 1. Von H. F. Payne. IX + 674 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 10.00. – Die Entwicklung auf dem Gebiet der Anstrichrohstoffe verlief in den letzten Jahrzehnten sehr stürmisch. Während zur Fabrikation von Farben und Lacken bis vor kurzem nur einige wenige natürliche Rohstoffe Verwendung fanden, stehen dem Lackchemiker heute neben vielen auf mannigfache Art veredelten Naturprodukten zahlreiche rein synthetische Lackrohstoffe zur Verfügung. Als Folge dieser Entwicklung wird es für Studierende wie auch für Chemiker und Techniker anderer Richtungen immer schwieriger, sich in das Gebiet einzuarbeiten, und die Benutzung zusammenfassender, auf den neuesten Stand der Technik gebrachter Werke wird zur Notwendigkeit. – Der vorliegende Band 1 der *Organic Coating Technology* ist der erste Teil eines solchen, zweibändig geplanten Werkes und umfaßt die Öle, Lackharze, Lackherstellung und die neueren filmbildenden Hochpolymeren. Der Autor verzichtet weitgehend auf die Schilderung historischer Entwicklungen und behandelt die Gewinnung, physikalischen und chemischen Eigenschaften und die Weiterverarbeitung der einzelnen Stoffe in knapper Form, wobei zahlreiche Rezepturen die Anwendungsmöglichkeiten illustrieren. Das erste Kapitel befaßt sich mit den bei der Filmbildung auftretenden grundlegenden physikalischen und chemischen Vorgängen. Anschließend

werden die natürlichen, als Bindemittel verwendeten Öle besprochen, wobei auch die verschiedenen Veredlungsprozesse berücksichtigt sind und auf die Theorien der oxydativen Filmbildung und der Filmzerstörungsvorgänge im Laufe der Alterung eingegangen wird. Weitere Kapitel umfassen die zur Verkochung mit Ölen verwendeten Natur- und Kunstharze, die Fabrikation, Eigenschaften und Verwendung der Öllacke, Trockenstoffe und Lösungsmittel. Der Beschreibung der Alkydharze sind die ungesättigten Polyester, die styrolisierten Alkyde, die Epoxydharze und die Polyurethane angegliedert. Je ein Kapitel ist der Gruppe Harnstoff- und Melaminharze, den Abkömmlingen von Natur- und synthetischem Kautschuk, den Plastifizierungsmitteln, Cellulosederivaten, Vinyl- und Acrylharzen und den Silikonen gewidmet. Das zahlreiche Tabellen enthaltende und mit einzelnen Bildern illustrierte Buch schließt mit einem Kapitel über die physikalische und chemische Prüfung von Lacken und deren Rohstoffen. – Wie eingangs erwähnt, wendet sich das Werk hauptsächlich an Studierende und an solche, die sich in die Lack- und Farbenchemie einarbeiten wollen. Das Buch bietet aber auch dem praktisch tätigen Lackfachmann einen guten Überblick über den gegenwärtigen Stand der Technik auf diesem Spezialgebiet. M. Hochwender

Instrumental Analysis. Von J.H. Harley und S.E. Wiberley. VII + 440 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 6.50. – Instrumentelle Analyse nennen die Autoren ihre Zusammenfassung über physikalische Methoden in der analytischen Chemie. Ausgehend von praktischen Gesichtspunkten, sind in erster Linie die optischen Methoden etwas ausführlicher wiedergegeben. Sie umfassen die Spektroskopie, Spektrographie, Flammenphotometrie, Absorptions- und Ramanspektren. Nur in Form von Übersichten ist die Elektroanalyse dargestellt und umfaßt die pH-Messung, Potentiometrie, Konduktometrie, Polarographie und Amperometrie. Die Massenspektrographie und radiochemische Untersuchungsmethoden sind zum Schluß des Buches nur ganz summarisch angegeben. – Wer einen Überblick über verschiedene, heute mögliche physikalische Analysenmethoden wünscht und ihre praktische Ausführung kurz kennen möchte, findet im vorliegenden Buche eine sehr gute Darstellung. Der sehr umfangreiche Stoff ist auf einfache Weise dargeboten und wird besonders den Praktiker gut ansprechen. O. Gübeli

Kurze Einführung in die Kolloidchemie. Dritte, ergänzte Auflage. Von A. Lottermoser und C. Kalauch. VIII + 260 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1954. Gebunden DM 10.30. – Das Buch ist aus der Vorlesung des bekannten Kolloidchemikers entstanden und nach dessen Tod von C. Kalauch überarbeitet worden. Es richtet sich vor allem an die Studierenden der Chemie und der Naturwissenschaften, welche in die Kolloidwissenschaften eingeführt werden sollen. Der Inhalt nimmt die Gas- und Lösungsgesetze sowie die kinetische Gastheorie zum Ausgangspunkt und baut dann «die Welt der vernachlässigten Dimensionen» in logischer Aneinanderreihung der spezifisch kolloidchemischen Erkenntnisse auf. – Es ist den Verfassern gelungen, auf knappem Raum das Wesen der Kolloidchemie klar und leicht erfaßlich darzustellen. Der Student wird – was den Inhalt anbetrifft – mit Freude zu dieser anregenden «Einführung» greifen. Er wird gleichzeitig mit Bedauern feststellen, daß ihn das Buch in seiner äußeren Gestaltung (Papier und Einband) nicht in demselben Maß befriedigt, was der Herausgeber aber durch den niedrig gehaltenen Preis rechtfertigen kann. H. Ammann

Das Glas im chemischen Laboratorium. Von F. Friedrichs. 2. Auflage. VIII + 144 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 16.50. – Das Buch stützt sich auf eine vierzigjährige Tätigkeit des Verfassers in der Glasbearbeitung und behandelt die diesbezüglichen Fragen, welche sich dem Praktiker im Laboratorium stellen. Ein erster Teil befaßt sich mit der allgemeinen Technologie der Glasverarbeitung und enthält auch eine willkommene Übersicht über die Normung von Laboratoriumsgeräten, die Normschliffe und die Einheitsschliffsysteme. Der speziellen Technologie der Fertigung von Laboratoriumsgeräten ist der zweite Teil gewidmet, welcher mit den glastechnischen Berufen bekannt macht. Außer den Arbeiten des Glasbläsers werden auch die vorbereitende Tätigkeit des Apparateglasmachers und die anschließenden Arbeiten des Apparateglasschleifers und des Glasapparatejustierers dargestellt. Der dritte Teil handelt als Hauptkapitel von der Glasapparatekunde, welche die Glasapparate von den einfachsten Laboratoriumsgeräten bis zu den aus vielen Teilen zusammengesetzten Apparaten für bestimmte analytische Untersuchungen umfaßt. Dabei wird der Normung der Glasgeräte größte Aufmerksamkeit geschenkt, wozu die zahlreichen Hinweise auf die DIN-Normen und auf die Nummern der allgemein bekannten Kataloge der Firma Greiner und Friedrichs, Stützerbach, jetzt Wertheim am Main, beitragen. Als besonderer Vorzug des Buches sind die vielen, sehr deutlichen und anschaulichen Abbildungen hervorzuheben. A. Bieler

A French-English Dictionary for Chemists. 2e édition. By A.M. Patterson. 476 pages. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Relié: $ 6.50. – Bien qu'il soit destiné avant tout aux chimistes de langue anglaise, ce dictionnaire pourra également être utile aux personnes de langue française devant rédiger des textes scientifiques en anglais («summaries» de publications, par exemple). On y trouve en effet non seulement un vocabulaire chimique extrêmement étendu et bien mis à jour, mais encore de très nombreux termes relatifs à la physique, la biologie, la géologie, la métallurgie, etc.; d'autre part, comme un grand nombre de mots courants non-techniques y figurent également, on pourra généralement éviter l'emploi d'un second dictionnaire. Un format pratique (14 × 18 cm.) et une présentation claire et soignée en font un ouvrage très agréable à consulter. R. Jaunin

Auskunftsbuch für die chemische Industrie. 18. Auflage. 1386 Seiten. Von H. Blücher, neubearbeitet und herausgegeben von Dipl.-Ing. A. Ernst und Dr. L. Neumann. Verlag de Gruyter, Berlin 1954. Kunstleder DM 98. –. – Mit der 18. Auflage des «Blücher» liegt ein Lexikon vor, welches in einzigartig umfassender Weise über die Wissensgebiete der chemischen Industrie und der angrenzenden Gebiete zu orientieren vermag. Durch die Neubearbeitung ist den Fortschritten der Chemie und der chemischen Technologie Rechnung getragen worden, so daß das vorliegende Werk in allen Sparten der Technik seine Brauchbarkeit erweisen wird. Die apparativ-technischen Belange werden durch Hinweise auf neue Maschinen und Werkstoffe berücksichtigt, wobei die in Betracht fallenden DIN-Normblätter bei den betreffenden Stichworten angegeben sind. Wichtige Prozesse sind schematisch dargestellt, und für die Bearbeitung spezieller Stoffgebiete (z. B. synthetische Textilfasern – Waschmittel – Vitamine – Kunststoffe – Photographie usw.) wurden bewährte Fachleute gefunden. Die Stichworte sind mit reichlichen Literaturhinweisen versehen, wobei in erster Linie die Standardwerke, aber auch die neue Literatur berücksichtigt worden sind. Sachregister und Bezugsquellenverzeichnis vereinfachen die Benützung des Buches. Der praktische Kunstledereinband erlaubt die Verwendung im Laboratorium; der Druck ist sauber und übersichtlich. F. Barfuss

Polyvinylpyrrolidon. Von W. Reppe. 72 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Geheftet DM 9.80. – Die vorliegende kleine Monographie ist dem kürzlich verstorbenen Professor Dr. med. Helmut Weese gewidmet, der zusammen mit Hecht das Polyvinylpyrrolidon unter dem Namen Periston als Blutersatzmittel in die Therapie eingeführt hat. Ähnlich wie das schwedische Dextran, hat sich die Anwendung des Produkts bei schweren Blutverlusten sehr bewährt. Darüber hinaus sind noch eine Reihe von andern Verwendungsmöglichkeiten (Abziehen von Farbstoffen, Verdickungsmittel für Druckfarben, medizinische Pasten und kosmetische Präparate) aufgefunden worden. – Es ist sehr zu begrüßen, daß der durch seine Arbeiten auf dem Acetylengebiet bekannt gewordene Verfasser die zahlreichen in der Literatur zerstreuten Veröffentlichungen über das Polyvinylpyrrolidon in einer kleinen Schrift zusammengestellt hat, die eine rasche Orientierung über dieses interessante Produkt ermöglicht. H. Hopff

Zeitschriften

Experientia, decimo suo anno, Sondernummer. Verlag Birkhäuser AG., Basel 1954. – Die Märzausgabe erschien als Sondernummer zum zehnjährigen Bestehen dieser bekannten und geschätzten Monatsschrift für das gesamte Gebiet der Naturwissenschaften. In den beiden Übersichtsreferaten berichten D.H.R. Barton, O. Jeger, V. Prelog und R.B. Woodward über *The Constitutions of Cevine and Some Related Alkaloids* und P. Müller unter Mitarbeit von M. Spindler über *Die Chemie der Insektizide, ihre Entwicklung und ihr heutiger Stand.* Die erste Arbeit orientiert über die weitgehende Konstitutionsaufklärung und teilweise Bestimmung der Konfiguration des Cevins als einem der sauerstoffreichen Veratrum-Alkaloide, welch letztere als blutdrucksenkende Arzneimittel zunehmende Bedeutung erhalten. Die zweite Arbeit vermittelt einen ausgezeichneten Überblick über die Insektizidforschung bis zum heutigen Tag, gestützt durch weitgehende Literaturangaben. – In der Jubiläumsnummer findet sich außerdem eine stattliche Anzahl «Kurzer Mitteilungen», auf welche aus Raumgründen nicht eingetreten werden kann. F. Barfuss

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Kurzes Handbuch der Chemie. Von W. Koglin. Band 1 bis 4 (A bis Z). 1804 Seiten. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1954. Gesamtwerk (5 Bände) DM 280.–.

The Alkaloids. Chemistry and Physiology. Vol. IV. Von R. H. F. Manske und H. L. Holmes. X + 357 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 8.50.

Handbook of Cosmetic Materials. Von L. A. Greenberg und D. Lester. XII + 455 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.50.

Einführung in die Atomphysik. 3. erweiterte und umgearbeitete Auflage. Von W. Finkelnburg. XI + 545 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg. Gebunden DM 44.–.

Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Von W. Brügel. XII + 366 Seiten. Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1954. Broschiert DM 46.–, gebunden DM 49.–.

Molecular Theory of Gases and Liquids. Von J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss und R. B. Bird. XXVI + 1219 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 20.00.

Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen. Band 3: *Anwendung des Ähnlichkeitsgrundsatzes in der Verfahrenstechnik.* Von W. Matz. VIII + 115 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Broschiert DM 13.50.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nummer 13: *Bor.* Ergänzungsband. VII + 253 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Broschiert DM 140.–, gebunden DM 145.–.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage. System-Nummer 62: *Gold.* Lieferung 2: V + 306 Seiten. Lieferung 3: XXI + 558 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Broschiert, Lieferung 2: DM 168.–; Lieferung 3: DM 312.–.

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik. XX. Band 1953. 336 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 24.80.

Fumures Minérales et Organiques. 120 Seiten. Organisation Européenne de Coopération Economique (OECE), Paris 1954. Broschiert.

Lehrbuch der gesamten Chemie. 2. Auflage. Von F. L. Breusch. VI + 426 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 29.70.

Advances in Cancer Research. Vol. II. Von J. P. Greenstein und A. Haddow. XI + 530 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 11.00.

Les Constantes physiques des Composés organiques cristallisés. Von J. Timmermans. 556 Seiten. Verlag Masson & Cie., Paris 1953. Broschiert fFr. 5200.–.

Synthetic Methods of Organic Chemistry. Vol. 8. Von W. Theilheimer. XV + 508 Seiten. Verlag Karger, Basel 1954. Gebunden Fr. 73.95.

The Optical Properties of Organic Compounds. 2., erweiterte und verbesserte Auflage. Von A. N. Winchell. XVIII + 487 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.00.

Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 2. Band. 6. und 7. Auflage. Von W. Hückel. XVIII + 801 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1954. Gebunden DM 21.80.

X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. Von H. P. Klug und L. E. Alexander. XIII + 716 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 15.00.

Einführung in die Physik. Von R. W. Pohl. 3. Band: *Optik und Atomphysik.* VIII + 356 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 29.70.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die Exporte chemischer Erzeugnisse aus der Schweiz zeigten für die Monate April und Mai folgendes Bild:

Warengruppe	April 1954	Mai 1954
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	33631	32412
b) Chemikalien*	10311	11579
c) Farbwaren	23492	23528
d) Technische Fette, Öle usw.	2830	2749
Total	70264	70268
Zum Vergleich 1953	59786	51135

* ohne Zollpositionen 1084–7

In der Berichtsperiode haben mit verschiedenen Ländern Wirtschaftsbesprechungen stattgefunden. Mitte Mai konnte nach langwierigen Verhandlungen, die zweimal unterbrochen werden mußten, mit *Frankreich* eine Vereinbarung über den gegenseitigen Warenverkehr während der Zeit vom 1. April bis 30. September 1954 getroffen werden. Das neue Abkommen weicht in seiner Struktur nur unwesentlich von seinen Vorgängern ab. Von besonderem Interesse ist in bezug auf den Sektor Chemie die Tatsache, daß es endlich gelungen ist, das Farbstoffkontingent um etwa zwei Millionen Franken zu erhöhen und damit etwas besser den Bedürfnissen des französischen Marktes anzupassen. Wie alle andern bilateralen Kontingente ist aber auch die Farbstoffquote noch weit davon entfernt, eine ausreichende Belieferung der Kundschaft in Frankreich zu ermöglichen. Da die Vereinbarungen mit dem französischen Nachbarland jeweils nur für sechs Monate abgeschlossen werden können, sind die offiziellen Stellen, wie auch die Vertreter der verschiedenen Industrien, dauernd mit der Regelung der wirtschaftlichen Beziehungen zu Frankreich beschäftigt. Kaum ist nach wochenlangen Diskussionen ein Halbjahresabkommen unter Dach, muß mit den Vorbereitungen für die folgenden sechs Monate begonnen werden. Der Arbeitsaufwand steht leider in keinem Verhältnis zu den bescheidenen Verbesserungen, die von Vertrag zu Vertrag erzielt werden.

Im vergangenen Frühjahr hat Frankreich nun endlich auch die Liberalisierung seiner Einfuhr wieder etwas erweitert. Auf der neuen französischen Freiliste stehen u. a. auch eine Anzahl pharmazeutische Produkte sowie gewisse Hilfsmittel für die Textilindustrie. Leider wird aber auf den neu liberalisierten Produkten eine Sondertaxe erhoben, die je nach Erzeugnis 10 oder 15 % beträgt. Damit soll ein Ausgleich zwischen den überhöhten Preisen der französischen Produktion und dem Preisniveau der übrigen OECE-Länder erzielt werden. Dieses neue System zeigt deutlich, wie schwer es Frankreich fällt, seine Importe von den Fesseln zu lösen, die ihnen die protektionistischen Kräfte auferlegt haben.

Im Mai wurde mit der *Tschechoslowakei* ein neues, für ein Jahr gültiges Abkommen über den gegenseitigen Warenverkehr vereinbart. Angesichts der unbefriedigenden Entwicklung der tschechoslowakischen Lieferungen nach unserem Land mußten auch die schweizerischen Exportkontingente gekürzt werden. Bemerkenswert ist, daß die Quoten für chemische Erzeugnisse die geringsten Reduktionen erfahren haben. Dagegen sind bei den Maschinenpositionen die Abstriche auf den einzelnen Kontingenten recht empfindlich. Es scheint also, daß in der Tschechoslowakei die Nachfrage nach Investitionsgütern zurzeit nicht so rege ist wie in früheren Kontingentsperioden. Der Bedarf hat sich offensichtlich auf gewisse Konsumgüter verlagert, was auch darin zum Ausdruck kommt, daß verhältnismäßig hohe Kontingente für schweizerische landwirtschaftliche Erzeugnisse festgelegt worden sind.

Mit *Finnland* wurden Mitte Juni neue Warenlisten vereinbart, die den bisherigen entsprechen. Die vor den Verhandlungen verschiedentlich zum Ausdruck gebrachten Befürchtungen, daß es wegen der gegenwärtig beschränkten Aufnahmefähigkeit des schweizerischen Marktes für finnische Produkte nicht möglich sein werde, den Kontingentsrahmen der abgelaufenen Periode beizubehalten, haben sich glücklicherweise nicht bewahrheitet.

In einer besonders kritischen Phase befindet sich gegenwärtig der Waren- und Zahlungsverkehr mit der Türkei. Dieses Land hat sich in den letzten zwei Jahren infolge der sprunghaften Steigerung seiner Importe, mit denen die Exporte nicht Schritt hielten, gegenüber der Europäischen Zahlungsunion außerordentlich stark verschuldet. Die türkische Regierung sah sich deshalb gezwungen, nicht nur die Liberalisierung aufzuheben, sondern auch den Transfer der Zahlungen türkischer Käufer an ausländische Gläubiger in EPU-Ländern einzustellen. Da eine Regelung über den Abbau dieser Verschuldung im Rahmen der EPU noch nicht gefunden werden konnte, hat die Schweiz auf bilateralem Wege eine Vereinbarung mit der Türkei getroffen, die es ermöglichen soll, die sehr großen schweizerischen Guthaben allmählich abzutragen. Ob diese Vereinbarung zum gewünschten Ziele führen wird, kann heute noch nicht gesagt werden.

Um zu vermeiden, daß die türkische Verschuldung gegenüber der Schweiz zukünftig nochmals beunruhigende Ausmaße annimmt, wurde als autonome schweizerische Maßnahme ein Kontingentssystem eingeführt mit dem Zwecke, die Ausfuhr nicht über einen bestimmten Umfang hinaus ansteigen zu lassen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Zwischenprodukte für die Synthese von Carotin und Vitamin A

Glaxo Laboratories Limited, Greenford (Großbritannien):

HP 293692 (P 49). 3,7-Dimethyl-1-(2′,6′,6′-trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-nonatrien-(4,6,8)-in-(1)-ol-(3). Umsetzung von 2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(1)-yl-äthinylmagnesiumchlorid oder -bromid mit 6-Methyl-octatrien-(3,5,7)-on-(2).

HP 293693 (P 49). 3-Methyl-1-(1′-oxy-2′,6′,6′-trimethyl-cyclohexyl)-octadien-(3,5)-in-(1)-on-(7). Reduktion der entsprechenden 7-Oxy-Verbindung mit Mangandioxyd.

HP 296337 (P 49). 3,7-Dimethyl-1-(2′,6′,6′-trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-nonatrien-(3,5,7)-in-(1)-ol-(9). Umlagerung von 3,7-Dimethyl-1-trimethylcyclohexenyl-nonatrien-(4,6,8)-in-(1)-ol-(3) mittels wässeriger Säure.

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

HP 296661 und **296665** (P 50). 8-(2′,6′,6′-Trimethyl-cyclohexen-1′-yl)-2,6-dimethyl-octatrien-(2,4,6)-al-(1). Kondensation von 4-Trimethylcyclohexenyl-2-methyl-buten-(2)-al-(1) mit einem 1-Äther von 1-Oxy-2-methyl-2-oxy-butin-(3) zum entsprechenden 1-Äther von 1-Oxy-2,6-dimethyl-2,5-dioxy-8-trimethylcyclohexenyl-octen-(6)-in-(3), Allylumlagerung, Partialhydrierung der Dreifachbindung, Dehydratisierung und Behandlung mit Säure bzw. Kondensation von 4-Trimethylcyclohexenyl-2-methyl-buten-(2)-al-(1) mit einem Äther von 1-Oxy-2-methyl-buten-(1)-in-(3) zum Äther von 1-Oxy-2,6-dimethyl-5-oxy-8-trimethylcyclohexenyl-octadien-(1,6)-in-(3) Partialhydrierung der Dreifachbindung und Behandlung mit Säure.

2. Zwischenprodukte für die Herstellung von Chloramphenicol

Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 293430 (P 50). threo-2-Dichlormethyl-4-chlormethyl-5-(p-nitro-phenyl)-oxazolin. Zwischenprodukt für Chloramphenicol. Man behandelt threo-1-(p-Nitro-phenyl)-2-dichloracetamido-1,3-dichlor-propan mit einer alkalischen Substanz in verdünnter Lösung.

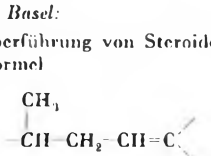
HP 294019 (P 50). threo-1-(p-Nitro-phenyl)-2-dichloracetamido-3-chlor-propanol-1. Behandlung der erythro-Verbindung mit starker Schwefelsäure.

HP 294697 (P 50). erythro-1-(p-Nitro-phenyl)-2-dichloracetamido-3-chlor-propanol-1. Behandlung von erythro-2-Dichlormethyl-4-(p-nitro-phenyl-oxymethyl)-oxazolin-2 mit wasserfreiem Chlorwasserstoff.

3. Steroide

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 295656 (49). Überführung von Steroiden, die in 17-Stellung eine Seitenkette der Formel



aufweisen, in die entsprechenden $\Delta^{20,23}$-Diene durch Halogenierung mit freiem Halogen unter Belichtung und Abspaltung von Halogenwasserstoff.

HP 295994 (P 51). Δ^{7}-3β,17β-Diacetoxy-androsten. Abspaltung der mit der Sulfonsäure veresterten Oxygruppe aus Estern des 3β,17β-Diacetoxy-7α-oxy-androstans mit aliphatischen Sulfonsäuren.

HP 296663 (51). Trisnorlanostandionolsäure. Man oxydiert einen Isocholesterinester, isoliert aus dem Oxydationsprodukt die veresterte Trisnorlanostendionolsäure, reduziert diese und hydrolysiert zur freien Säure.

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

HP 295668 (P 50). Δ^{17}-3,11-Diketo-20-cyano-21-oxy-pregnen; Zwischenprodukt für Cortison. Oxydation von Δ^{17}-3,21-Dioxy-11-keto-20-cyano-pregnen mit einem N-Halogencarbonsäureamid oder -imid.

HP 296338 (P 50). 1,6-Diketo-10-methyl-1,2,3,4,6,7,8,10-octahydro-naphtalin. Man setzt Methyl-vinyl-keton mit 2-Methyl-1,3-diketo-cyclohexan in Gegenwart eines tertiären Amins um und zyklisiert das gebildete 2-Methyl-2-(butanon-3′-yl)-1,3-diketo-cyclohexan durch Erhitzen.

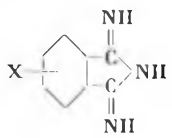
Research Corporation New York:

HP 295993 (P 50). Δ^{16}-3α,21-Diacetoxy-11,20-diketo-12α,15,21-tribrom-pregnen. Behandlung von 3α,21-Diacetoxy-11,20-diketo-12α-brom-pregnan mit Brom in einem polaren Lösungsmittel in Gegenwart von Bromwasserstoff.

4. Farbstoffzwischenprodukte

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

HP 293696 (P 49). Zwischenprodukte der Phtalocyaninsynthese der Formel



worin X Wasserstoff oder ein oder mehrere Halogenatome, Sulfosäuregruppen usw. oder (gegebenenfalls ankondensierte) aromatische oder heterozyklische Binge bedeutet. Man erhitzt entsprechende o-Arylendicarbonsäuren in Gegenwart von Harnstoff, Ammoniummolybdat und Anionen (insbesondere Nitrationen) auf Temperaturen bis etwa 200°.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 295658 (50). 2-Oxy-naphtalin-3-carbonsäure-β-naphtylamid. Umsetzung von 2-Oxy-naphtalin-3-carbonsäure oder einem Derivat derselben mit 2-Amino-naphtalin-1-sulfosäure, wobei die Sulfogruppe von selbst abgespalten wird (Vermeidung des Arbeitens mit dem gesundheitsschädigenden β-Naphtylamin).

HP 295999 (51). 1-Amino-anthrachinon-6-methylsulfon. Man behandelt 1-Nitro-anthrachinon-6-methylsulfon unter 70° mit einer wässerigen Lösung eines Salzes der Schwefelwasserstoffsäure.

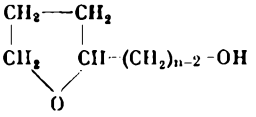
American Cyanamid Company, New York:

HP 295996 (P 50). Naphtostyril. Durch Isomerisierung von α-Naphtyl-isocyanat mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren.

5. *Carbonsäuren*

Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf-Holthausen:

HP 295044 (P 44). Dicarbonsäuren der Formel $HOOC-(CH_2)_n-COOH$. Behandlung von substituierten Tetrahydrofuranen der Formel



mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden bei erhöhter Temperatur.

Farbwerke Höchst AG., Frankfurt a. M.-Höchst:

HP 295390 (P 43). Cyclohexan-1,2,4,5-tetracarbonsäure. Katalytische Reduktion von Pyromellithsäure bei erhöhter Temperatur und mindestens 200 Atm. Druck.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh.:

HP 295665 (P 44). Aliphatische Dicarbonsäuren. Erhitzen von aliphatischen Nitrocarbonsäuren mit primär gebundener Nitrogruppe in Gegenwart von starken Mineralsäuren.

HP 295046 (P 44). Korksäure. Man setzt 4,4'-Dichlordibutyläther mit Alkalimetall um und oxydiert das erhaltene Gemisch aus Polyoctandioläthern mit Salpetersäure oder Stickstoffoxyden.

6. *Verschiedenes*

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

HP 293103 (50). 9-Methyl-8-oxy-3,6-diketo-perhydroinden. Man läßt Formaldehyd, 1-Methyl-cyclopentan-2,5-dion und eine den Rest $CH_3-CO-CH_2-$ liefernde Verbindung (z. B. Acetessigester) gleichzeitig aufeinander einwirken.

HP 293104 (50). Δ^1-3,8-Diketo-9-methyl-octalin. Umsetzung von 1-Methyl-cyclohexan-2,6-dion mit einer den Rest $CH_3-CO-CH_2-CH_2-$ liefernden Verbindung (z. B. 1-Diäthylaminobutan-3-on-methjodid).

HP 295048 (51). n-Butylhydrazinsulfat. Man läßt einen Überschuß von Hydrazin auf ein Butylhalogenid einwirken, löst das erhaltene Gemisch von Hydrazin und Butylhydrazin in einem niederen Alkohol, behandelt mit Schwefelsäure und trennt die Sulfate auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit.

HP 295673 (50). Polyäthylenglykolderivate der Formel

$$CH_3(O-CH_2-CH_2)_n-O-CH_2-CH_2-O-C_6H_4-COOH$$

Man veräthert p-Oxy-benzoesäureester mit Polyäthylenglykolmonomethyläthern und verseift zur freien Carbonsäure.

Sandoz AG., Basel:

HP 293112 (50). 6-Methyl-8-oxy-ergolin. Reduktion von 3'-Amino-1-methyl-3-oxy-1,2,3,4-tetrahydro-5,6-benzochinolin-7-carbonsäure-lactam.

Haco Gesellschaft AG., Gümligen:

HP 293429 (51). Äther der Formel

$$CH_3(O-CH_2-CH_2)_2-O-C_6H_4-CHO$$

Man behandelt p-Oxy-benzaldehyd in Gegenwart eines säurebindenden Mittels mit einer den Methoxy-äthoxy-äthylrest abgebenden Verbindung.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

HP 293431 (P 50). Gleichzeitige Gewinnung von Phenol und Acetaldehyd durch Zerlegung von Äthylbenzolhydroperoxyd durch Einwirkung eines elektrophilen Katalysators.

Casella Farbwerke Mainkur Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M.-Fechenheim:

HP 294013 (P 42). Acrylsäureamid. Einwirkung von Wasser auf Acrylnitril in Gegenwart von Schwefelsäure.

HP 295667 (P 44). N-Aryl-N-vinyl-isoharnstoffalkyläther. Einwirkung von Ätzalkalien auf N-Aryl-N-(β-halogen-äthyl)-cyanamide in Gegenwart von niederen Alkoholen.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.:

HP 294014 (P 50). Äthensulfanilid. Man setzt Carbylsulfat mit Anilin um und läßt auf das erhaltene Produkt Alkalilauge einwirken.

HP 295666 (P 44). Primäre einwertige Alkohole. Durch katalytische Hydrierung von 1,3-Dioxanen, die in 4- und gegebenenfalls auch in 5- und 6-Stellung alkylsubstituiert sein können (z. B. 3-Methylbutanol-1 aus 4,4-Dimethyl-1,3-dioxan).

Kemisk Vaerk Koge A/S, Kopenhagen:

HP 294695 (P 40). 2-Acetoxy-furan. Pyrolyse von 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Compagnie Française des Matières Colorantes, Paris:

HP 294696 (P 50). N_1-Phenyl-1,4-diamino-benzol-N_4-sulfonsäure. Man erhitzt 1-Phenylamino-4-nitro-benzol in wässeriger Lösung in Gegenwart von Natriumbisulfit und Alkali.

Farbwerke Höchst AG., Frankfurt a. M.-Höchst:

HP 295042 (P 41). Trifluoräthylalkohol. Man läßt auf β,β,β-Trifluor-äthylchlorid ein Alkaliacetat bei erhöhter Temperatur und Druck einwirken und verseift den gebildeten Essigsäuretrifluoräthylester.

The Distillers Company Limited, Edinburgh:

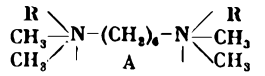
HP 295659 (50). Di-isopropyl-benzol-mono- und di-hydroperoxyd. Einwirkung von Sauerstoff auf Di-isopropyl-benzol.

Wacker-Chemie GmbH., München:

HP 295671 (P 43). Methylketen. Thermische Spaltung von Propionsäureanhydrid.

May & Baker Limited, Dagenham (Großbritannien):

HP 295674 (P 50). Biquaternäre Ammoniumsalze der Formel



worin R Methyl oder Äthyl und A den Rest der Methylen-bis-(2-oxy-naphtalin-3-carbonsäure) bedeutet.

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

HP 296339 (P 49). N-(β-Phenyl-äthyl)-äthylenimin. Anlagerung von Äthylenimin an Styrol in Gegenwart von Alkalimetallen.

Riechstoffe

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

HP 293695 (49). trans-3-Methyl-citral; Riechstoff und Zwischenprodukt für Riechstoffe. Man behandelt 3-Methyl-linalol mit Chromsäure in Gegenwart einer weiteren Säure und destilliert das erhaltene Gemisch von 3-Methyl-citralen fraktioniert.

United States Rubber Company, New York:

HP 296657 (P 50). Gemisch von Geranyl-, Neryl- und Linalylacetat. Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Myrcen und Behandlung des Reaktionsproduktes mit einem Alkaliacetat.

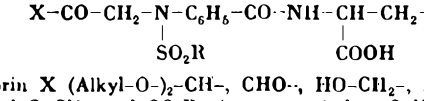
Arzneimittel

1. *Vitamine und verwandte Stoffe*

a) Folsäure und -derivate

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

HP 296177 (P 48), **296475** (P 48) und **296477** (50). Folsäure. Man kondensiert einen p-Amino-benzoylglutaminsäureester der Formel

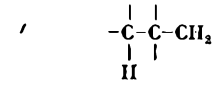


worin X (Alkyl-O-)$_2$-CH-, CHO-, HO-CH_2-, Alkyl-O-CH_2 oder Aryl-O-CH_2 und SO_2R einen organischen Sulfonylrest bedeutet, mit 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin und hydrolysiert.

American Cyanamid Company, New York:

HP 294896 und **296834** (P 50). 4-Amino-3',5'-dichlor-folsäure; Folsäureantagonist. Chlorierung von 4-Amino-folsäure bzw. Um-

setzung von 4-Amino-3,5-dichlor-benzoylglutaminsäure mit 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und einer Verbindung mit der Atomgruppierung



(z.B. α,β-Dihalogen-propionaldehyd oder 1,1,3-Trihalogen-aceton).

HP 294897 (P 50). 5,6,7,8-Tetrahydro-10-formyl-pteroylglutaminsäure; zeigt die Wirkung des *Leuconostoc-citrovorum*-Faktors. Hydrierung von 10-Formyl-pteroylglutaminsäure.

b) Andere Vitamine

Dr. Simon L. Ruskin, New York:

HP 293568 (48). Salz aus Nicotinsäureamid und Adenylsäure.

Nordmark-Werke GmbH., Uetersen:

HP 294889 (P 44). Diacetylderivat von Vitamin K_5 (1-Oxy-2-methyl-4-amino-naphtalin); haltbarer als Vitamin K_5.

Eastmann Kodak Company, Rochester (USA):

HP 294899 (P 50). Vitamin A (cis und trans). Man kondensiert β-Jonylidenacetaldehyd mit einem Ester der β-Methyl-glutaconsäure, verseift, decarboxyliert das gebildete α,γ-Dicarboxy-polyen und reduziert das erhaltene α-Carboxy-polyen.

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

HP 295537 (51). Verbindungen mit Vitamin-K_1-Wirkung, welche sich anstatt von Phytol (wie das natürliche Vitamin K_1) von Isophytol ableiten.

HP 297191 (51). Pyridoxal-5'-phosphat; Codecarboxylasewirkung. Man läßt auf Pyridoxal mit geschützter Aldehydgruppe $(HPO_3)_3$ einwirken und spaltet aus dem gebildeten Triphosphorsäureester unter Freisetzung der Aldehydgruppe durch saure Hydrolyse 2 Mol Orthophosphorsäure ab.

HP 297192 (P 50). Lactoflavin-phosphorsäureester. Man behandelt in Phenol gelöstes Lactoflavin unterhalb 100° mit Phosphorpentoxyd.

2. Steroide

Ciba AG., Basel:

HP 293807 und **297186** (50). Δ^4-3,20-Diketo-17α-oxy-21-acetoxy-pregnen. Man behandelt $\Delta^{4,17}$-3-Keto-21-acetoxy-pregnadien mit Osmiumtetroxyd und einer Peroxydverbindung (unter Belichtung).

HP 293816 und **295249** (50). Trimethylacetat von Desoxycorticosteron. Umsetzung von Δ^4-3,20-Diketo-21-diazo-pregnen mit Trimethylessigsäure bzw. Oxydation von Δ^5-3-Oxy-20-keto-21-trimethylacetoxy-pregnen und Verschiebung der Doppelbindung in 4,5-Stellung.

HP 293817 und **293818** (50). Trimethylacetat von Cortison. Einführung einer Doppelbindung in 4,5-Stellung von 3,11,20-Triketo-17α-oxy-21-trimethylacetoxy-pregnan durch Halogenierung und Abspaltung von Halogenwasserstoff bzw. Umsetzung von Δ^4-3,20-Diketo-11α,17α,21-trioxy-pregnen mit einem reaktionsfähigen Derivat der Trimethylessigsäure und Oxydation des erhaltenen 21-Monoesters.

G.D. Searle & Co., Skokie (USA):

HP 294893 (P 49). Einführung von Oxy- oder Oxogruppen in 11-Stellung von Steroiden, indem man die Steroide durch exzidierte, aber noch sekretierende Nebennieren von Säugetieren perfundieren läßt.

Research Corporation, New York:

HP 296835 (P 47). Cortisonacetat. Umsetzung eines Hydrazins mit 4-Brom-3,11,20-triketo-17α-oxy-21-acetoxy-pregnan und Abspaltung der Hydrazongruppe aus dem erhaltenen 3,11,20-Triketo-17α-oxy-21-acetoxy-Δ^4-pregnen-3-hydrazon.

HP 296841 (P 51). Cortisonacetat. Man läßt auf 4-Brom-4,5-dihydro-cortisonacetat Semicarbazid einwirken und setzt das gebildete Semicarbazon mit einem aromatischen Aldehyd um.

American Cyanamid Co., New York:

HP 297193 (P 50). $\Delta^{6,7}$-3-Oxy-20-keto-pregnadiene, die in 17-Stellung eine Oxygruppe und in 21-Stellung eine Oxy- oder Acyloxygruppe tragen können (I), sowie die entsprechenden $\Delta^{6,7,9}$-Pregnatriene (II); cortisonartige Wirkung. Durch Behandlung von entsprechenden Δ^5-Pregnenen mit N-Bromsuccinimid und einem tertiären Amin erhält man I und daraus durch Erhitzen zusammen mit Mercuriacetat und Essigsäure II.

3. Chemotherapeutika und Desinfektionsmittel

a) Chloramphenicol

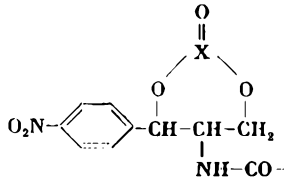
Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 295242 (P 50). Man acyliert einen L-(+)-threo-β-Phenylserinester vollständig, nitriert, verseift zum L-(−)-threo-β-(p-Nitrophenyl)-serin, verestert wieder an der Carboxylgruppe, setzt den Ester mit einem Dichloracetimido-alkyläther zum L-(+)-2-Dichlormethyl-4-carbalkoxy-5-nitrophenyl-Δ^2-oxazolin um, reduziert dieses zur entsprechenden 4-Oxymethyl-Verbindung, hydrolysiert und lagert um.

HP 295837 (P 50). Man läßt auf threo-1-Phenyl-2-dichloracetylamino-1,3-propandiol ein Säurehalogenid der Formel



einwirken, nitriert die erhaltene Verbindung der Formel



(X = C oder S)

und spaltet den heterozyklischen Ring durch milde Hydrolyse.

HP 296181 (P 50). Umsetzung von threo-1-(p-Nitro-phenyl)-2-amino-1,3-propandiol mit Chloralcyanhydrin.

HP 297617 (P 50). Man verestert erythro-1-(p-Nitro-phenyl)-2-dichloracetylamino-1,3-propandiol mit Salpetersäure, behandelt den 1,3-Ester mit Alkali, wobei einerseits die 1-Estergruppe verseift wird und anderseits Zyklisation zum Mononitrat des threo-2-Dichlormethyl-4-oxymethyl-5-nitrophenyl-Δ^2-oxazolin erfolgt, spaltet den N-Ring mit Säure, zyklisiert das Mononitrat des threo-1-Nitrophenyl-2-dichloracetylamino-1,3-propandiols mit Alkali zum threo-2-Dichlormethyl-4-(p-nitro-α-oxy-benzyl)-Δ^2-oxazolin und spaltet dieses wiederum mit Säure auf.

b) Derivate des Chloramphenicols und verwandte Verbindungen mit antibiotischer Wirkung

Parke, Davis & Co., Detroit:

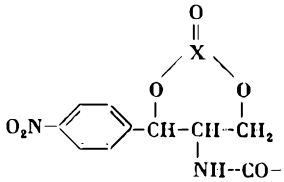
HP 295247 (P 51). 3-Monoester des Chloramphenicols, welche sich von Fettsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen ableiten.

HP 293569 (P 50). 2,2-Dialkyl-4-(p-nitro-phenyl)-5-acylamino-1,3-dioxane, wobei die Acylreste halogenierten aliphatischen Carbonsäuren entsprechen. Kondensation von 1-Nitrophenyl-2-acylamino-1,3-propandiolen mit entsprechenden Dialkylketonen.

HP 294508 (P 50). 1-(p-Halogenacetylamino-phenyl)-2-halogenacetylamino-1,3-propandiole.

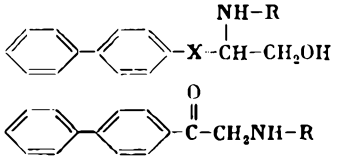
HP 294895 (P 49) und **296833** (P 50). threo-2-Dichlormethyl-4-oxymethyl-5-(p-nitro-phenyl)-Δ^2-oxazolin. Umsetzung von threo-1-Nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol mit einem Dichloracetimido-alkyläther oder -thioäther, bzw. Behandlung eines 1-Nitrophenyl-1-chlor-2-dichloracetylamino-3-acyloxy-propans mit Alkali.

HP 294901 (51). Verbindungen der Formel



(X = C oder S)

HP 297612 (P 49). Verbindungen der Formel



worin X die Gruppe -CO- oder -CHOH- und R Wasserstoff oder einen Acylrest bedeutet.

c) Andere Antibiotika

American Cyanamid Co., New York:

HP 293562 (P 48). Chlortetracyclin («Aureomycin»), Antibiotikum aus *Streptomyces aureofaciens.*

Løvens kemiske Fabrik ved. A. Kongsted, Kopenhagen:

HP 293814 (50). Benzylpenicillin-diäthylaminoäthylester-hydrojodid.

Rutgers Research & Endowment Foundation, New Brunswick (USA):

HP 296476 (P 49). «Neomycin», Antibiotikum aus *Streptomyces fradiae.*

Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn:

HP 297613 (P 49). «Viomycin», Antibiotikum aus *Streptomyces puniceus.*

d) Thiosemicarbazone

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen:

HP 294900 (P 48). Oxybenzalthiosemicarbazone, deren Oxygruppe mit einem Alkylrest mit doppelter oder dreifacher Bindung verätherl ist; außer gegen Tuberkulose auch entzündungshemmend und antileprös wirksam.

HP 295244 (P 48). Durch Umsetzung der drei isomeren Phtalaldehyde mit Semicarbazid im Molverhältnis 1 : 2 bzw. 1 : 1 lassen sich in guter Ausbeute die entsprechenden Di- bzw. Monothiosemicarbazone erhalten; die letzteren ergeben mit Aminoverbindungen therapeutisch wertvolle Azomethine. Gegen Tuberkulose, zum Teil auch entzündungshemmend und antileprös wirksam.

HP 295836 (P 44). Thiosemicarbazone von aromatischen Oxoverbindungen, die mindestens eine Merkaptogruppe direkt oder indirekt am aromatischen Ring gebunden tragen (4-Methylmerkaptobenzaldehyd-thiosemicarbazon); Tuberkulosemittel.

HP 296183 (P 44). Thiosemicarbazone von aromatischen Oxoverbindungen, welche am aromatischen Ring lediglich Sulfon- oder Sulfoxydgruppen oder außerdem höchstens noch Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen tragen; Tuberkulosemittel.

e) Sulfonamide

United States Rubber Company, New York:

HP 294503 (P 48). Sulfamethazin. Kondensation von Acetylaceton mit Sulfaguanidin.

Ed. Geistlich AG. für chemische Industrie, Wolhusen:

HP 296184 (51). 2-(N^4-Phtalyl-sulfanilamido)-thiazol. Man hydrolysiert 2-(p-Phtalimido-benzolsulfonamido)-thiazol mit wässerigen Alkali und fällt mit Säure aus.

f) N-Ring-Verbindungen

Ciba AG., Basel:

HP 294172 (50). 6-Nitro-7-acetoxy-chinolin; gegen Bakterien, Pilze und Amöben wirksam. Acetylierung von 6-Nitro-8-oxy-chinolin.

The Wellcome Foundation Limited, London:

HP 294175 (P 49). 2,4-Diamino-5-(p-chlor-benzyl)-6-methyl-pyrimidin; Malariamittel. Man kondensiert (p-Chlorbenzyl)-acetessigsäureester mit Guanidin und aminiert das gebildete 2-Amino-4-oxypyrimidin-Derivat.

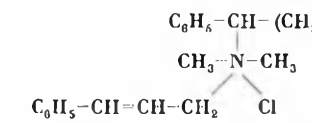
HP 294177 (P 50). 5-Nitro-2-diäthanolamino-pyridin; gegen Amöben wirksam. Umsetzung von 5-Nitro-2-halogenpyridin mit Diäthanolamin.

HP 294506 (P 50). 2,4-Diamino-5-(p-chlor-phenyl)-pyrimidin; Malariamittel. Man kondensiert α-Formyl-α-(p-chlor-phenyl)-essigsäureester mit Guanidin und aminiert das gebildete 2-Amino-4-oxypyrimidin-Derivat.

g) Andere Chemotherapeutika

Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia:

HP 294173 (50). Quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



antiseptisch und keimtötend. Man methyliert α-Aminododecylbenzol mit Formaldehyd und Ameisensäure und quaternisiert mit Cinnamylchlorid.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen am Rhein:

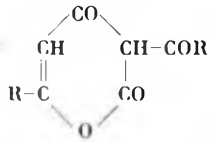
HP 294176 (P 50). 4-Aminomethyl-salicylsäure; in Wasser bei praktisch neutraler Reaktion lösliches Tuberkulosemittel. Katalytische Hydrierung von 4-Cyan-salicylsäure.

Farbwerke Höchst, Frankfurt am Main-Höchst:

HP 295245 (P 50). α-(p-Nitro-benzoyl)-α-phenacetylamino-acetessigsäureäthylester. Umsetzung von p-Nitro-benzoylchlorid mit Phenacetylamino-acetessigsäureäthylester.

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

HP 296481 (51). Pyranderivate der Formel



worin R einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit über 5 C-Atomen, der am C-Atom 1 oder 2 verzweigt ist, bedeutet; wirken bakterizid bei geringer Toxizität. Man erhitzt einen Ester eines Acetessigsäurehomologen der Formel $R-CO-CH_2-COOH$ in Gegenwart eines basischen Katalysators auf 180 bis 220°.

4. Vorwiegend auf das autonome Nervensystem wirkende Mittel

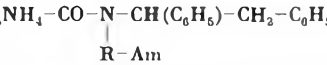
a) Antiallergika, Antihistaminika

The Wellcome Foundation Limited, London:

HP 293570 (P 50). 1-(p-Brom-phenyl)-1-(pyridyl-2')-3-pyrrolidino-propen-(1). Wasserabspaltung aus dem entsprechend substituierten Propanol-(1).

Cilag AG., Schaffhausen:

HP 296180 (51). Disubstituierte Nikotinsäureamide der Formel:



worin R einen geraden oder verzweigten Alkylrest und Am eine Amino-, Alkylamino-, Dialkylaminogruppe oder den Rest einer gesättigten Ringbase bedeutet; wirken spasmolytisch, u. a. bei durch Histamin induzierten Spasmen. Einwirkung von Nicotinsäure oder ihren Derivaten auf entsprechende Amine.

HP 293815 und **294511** (51). Nicotinsäure-N-(1,2-diphenyläthyl)-(2'-diäthylamino-äthyl)-amid. Decarboxylierung des entsprechend substituierten Chinolinsäuremonoamids, bzw. Umsetzung eines reaktionsfähigen Esters des Diäthylaminoäthanols mit Nicotinsäurediphenyläthylamid oder einem Metallderivat desselben.

HP 294512 (51). Quaternärisierung des obigen substituierten Nicotinsäureamids mit Methansulfonsäure-methylester.

J. R. Geigy AG., Basel:

HP 294902 (51). N-(Imidazolinyl-2-methyl)-iminodibenzyl; Antiallergikum und Analgetikum. Umsetzung von Iminodibenzyl mit einem reaktionsfähigen Ester des 2-Oxymethyl-imidazolins.

Schering AG., Berlin:

HP 295243 (P 50). Derivate von in 4,5-Stellung mit einem gegebenenfalls substituierten aromatischen, hydroaromatischen oder heterozyklischen Ringsystem kondensierten Imidazolen, die in 1-Stellung einen Aralkyl-, Aryl-, heterozyklischen oder heterozyklisch substituierten Alkylrest und in 2-Stellung einen aliphatischen, hydroaromatischen oder heterozyklischen Rest mit mindestens einem basischen Stickstoffatom tragen [z. B. 1-(p-Clor-benzyl)-2-pyrrolidinomethyl-benzimidazol]; wirken bei geringer Giftigkeit krampflösend auf die glatte Muskulatur.

Knoll AG., chemische Fabriken, Ludwigshafen am Rhein:

HP 295833 (P 49). 4-(N-Phenyl-N-benzyl-amino)-1-methyl-piperidin; antiallergisch wirksam. Man setzt 1-Methyl-piperidon-(4) mit Anilin um, reduziert die gebildete SCHIFFsche Base zum sekundären Amin und führt dieses mit Benzylchlorid in das tertiäre Amin über.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris:

HP 296185 (P 50). 3-Chlor-N-(3'-dimethylamino-propyl)-phenthiazin; soll gleichzeitig histaminantagonistisch, ganglienblockierend, spasmolytisch, lokalanästhetisch und fungizid wirken. Einwirkung von 3-Halogen-1-dimethylaminopropan auf 3-Chlor-phenthiazin.

b) Basische Äther und Thioäther

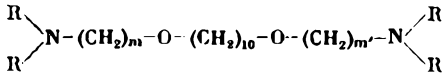
J. R. Geigy AG., Basel:

HP 293565 (50). Ditertiäre Diamine der Formel

$$Am-(C_mH_{2m})-S-(C_nH_{2n})-S-(C_mH_{2m})-Am$$

worin Am niedrige Dialkylaminoreste oder auch Alkyleniminoreste, deren Alkylenradikal auch durch O oder S unterbrochen sein kann, und n und m mindestens 2 bedeuten, und ihre quaternären Ammoniumsalze; beeinflussen den Muskeltonus. Umsetzung von HS-(C_nH_{2n})-SH mit 2 Mol Am-(C_mH_{2m})-Halogen oder von Halogen-(C_nH_{2n})-Halogen mit 2 Mol Am-(C_mH_{2m})-SH.

HP 296186 (49). Ditertiäre Bis-aminoalkoxy-alkane der Formel



worin die Reste R Alkylgruppen mit bis 4 C-Atomen und m und m' 2–4 bedeuten; ihre diquartären Diammoniumsalze beeinflussen den Muskeltonus. Alkylierung von diprimären Bis-aminoalkoxy-alkanen.

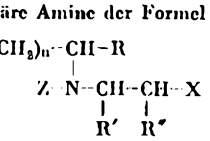
HP 296837 (51). Ditertiäre Diamine der Formel

$$(CH_3)_2N-(CH_2)_n-X-Ph-S-(CH_2)_n-N(CH_3)_2$$

worin Ph den o- oder p-Phenylenrest, X Sauerstoff oder Schwefel, n 2 oder 3 bedeuten sowie die entsprechenden diquartären Diammoniumsalze; beeinflussen den Muskelonus. Umsetzung von HX-Ph-SH mit entsprechenden tertiären Aminoalkylhalogeniden und allenfalls Quaternärisierung.

Smith Kline & French International Co., Philadelphia:

HP 294504 (P 49). Tertiäre Amine der Formel



und ihre Salze, wobei A Aryl, Y Sauerstoff oder Schwefel, Z eine Alkyl-, Alkenyl, Aralkyl-, Aryloxyalkyl-, Cyclohexylalkyl- oder Thienylalkylgruppe, R eine Alkylgruppe, R' sowie R'' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe und n 1–6 bedeuten; adrenolytisch und sympathikolytisch wirksam.

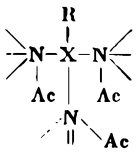
c) Diamine, Polyamine

May & Baker Limited, Dagenham:

HP 294510 (P 50). N,N,N',N'-Tetramethyl-hexamethylen-diammonium-bitartrat; ganglienblockierend.

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen:

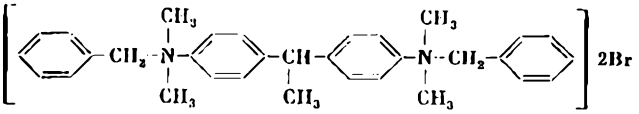
HP 296182 (P 50). Quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel



worin X einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, Ac einen Säurerest und R Wasserstoff, Alkyl oder einen weiteren quaternären Ammoniumrest bedeuten und die N-Atome Bestandteile entweder von tertiären Aminen oder tertiären Ringbasen sind; curareartige Wirkung. Einwirkung von tertiären Aminen oder Ringbasen auf reaktionsfähige Ester von aliphatischen Tri- oder Tetraoxyverbindungen bzw. von primären, sekundären oder tertiären aliphatischen Tri- oder Tetraaminen auf reaktionsfähige Ester von aliphatischen Alkoholen.

Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia:

HP 297188 (P 50). Diquaternäre Ammoniumverbindung der Formel



wirkt curareähnlich und außerdem antibakteriell.

d) Andere

The Lundbeck Corporation, Dover (USA):

HP 293808 (P 49). 1,1-Diphenyl-3-dimethylamino-buten-(1); wirkt atropinartig, jedoch mit verminderter Wirkung auf Herz, Drüsen, Augen. Einwirkung von Thionylchlorid auf 1,1-Diphenyl-3-dimethylamino-butanol-(1).

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven:

HP 293809 (P 49). Adrenalin. Umsetzung von Methylaminoacetonitril mit einem Diäther des Brenzcatechins in Gegenwart von $AlCl_3$, Hydrolyse der entstandenen Iminogruppe zur Ketogruppe, Freisetzung der verätherten Oxygruppen und Reduktion der Keto- zur Oxy-gruppe.

Eli Lilly & Co., Indianapolis:

HP 294507 (P 50). 1-Methyl-1-(3'-phenyl-3'-cyclohexyl-3'-oxypropyl)-pyrrolidinium-bromid; spasmolytisch, mydriatisch und anticholinergisch wirksam, beeinflußt ferner das Zentralnervensystem, wobei die Wirkung praktisch auf die peripheren Nerven beschränkt ist.

HP 295834 (P 49). 6,7-Dimethoxy-3-methyl-1-(4'-äthoxy-3'-methoxy-benzyl)-isochinolin; Coronarvasodilatator und Spasmolytikum. Kondensation von α-Methyl-homoveratrylamin mit 3-Methoxy-4-äthoxy-phenylessigsäure, Zyklisierung des erhaltenen N-(α-Methyl-homoveratryl)-3-methoxy-4-äthoxy-phenylacetamids mittels Phosphoroxychlorid, Dehydrierung des gebildeten 6,7-Dimethoxy-3-methyl-1-(4'-äthoxy-3'-methoxy-benzyl) -3,4-dihydro-isochinolins.

Aktiengesellschaft vormals B. Siegfried, Zofingen:

HP 294898 (51). 1-Cyclopentyl-2-methylamino-propan. Katalytische Hydrierung von Δ^2-Cyclopentenylaceton in Gegenwart von Methylamin.

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

HP 295535 (P 50). Chinolyl-(3)-dialkyl-phosphate; wirken infolge Hemmung der Cholinesterase parasympathikomimetisch. Umsetzung von Alkalisalzen des 3-Oxy-chinolins mit Dialkyl-halogenophosphaten.

HP 296843 (P 50). (3-Oxy-phenyl)-dimethyl-äthyl- bzw. methyl-diäthyl-ammoniumsalze; heben die Wirkung von Curare auf.

HP 297189 (P 50). 6,7-Dihydro-5 H-dibenz(cc)azepin und seine N-Substitutionsprodukte; wirken adrenolytisch, indem sie die Wirkung des Epinephrins hemmen oder umkehren. Umsetzung von o,o'-Bis-brommethyl-biphenyl mit Ammoniak oder Aminen.

5. *Hypnotika, Sedativa, Spasmolytika, Analgetika*

a) Barbitursäure- und Hydantoinderivate

Les Laboratoires Français de Chimiothérapie, Paris:

HP 294904 (P 50). Barbitursäuren, welche in 5-Stellung durch einen zyklischen Rest substituiert sind, der eine vom Ring ausgehende Doppelbindung aufweist (beispielsweise Cyclohexylidenäthyl); wirken z. T. auch analeptisch. Man bildet zuerst entsprechend substituierte Malonsäureester und setzt diese mit Harnstoff um.

Eli Lilly & Co., Indianapolis:

HP 295831 (P 48). Spiro-2,3,5-trimethyl-cyclopentan-1,5'-barbitursäure. Kondensation von 1,1-Dicarbäthoxy-2,3,5-trimethyl-cyclopentan mit Harnstoff.

Casella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main-Fechenheim:

HP 296484 (P 50). 5-(o-Oxy-phenyl)-1-methyl-hydantoin. Man setzt Salicylaldehyd mit Methylamin um, überführt das entstandene Imin mittels Blausäure in das Aminonitril über, behandelt letzteres mit Alkalicyanat und verseift.

b) Andere

Ciba AG., Basel:

HP 293806 (50). 2-Cyclohexyliden-1-(3'-piperidino-propyl)-cyclohexanol; Spasmolytikum. Man setzt ein Piperidinopropylhalogenid mit einem Metall, wie Mg, Cd oder Zn, um und läßt auf die gebildete Organometallverbindung 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon einwirken.

HP 296179 (51). 3-Phenyl-3-äthyl-2,6-dioxo-piperidin; wirkt antikonvulsiv. Zyklisierung von 2-Phenyl-2-äthyl-pentan-1,5-disäure-monoamid, -nitril, dinitril, -nitrilestern oder -nitrilamiden.

N. V. Koninklijke Pharmaceutische Fabricken v/h Brocades-Stheemann & Pharmacia, Amsterdam:

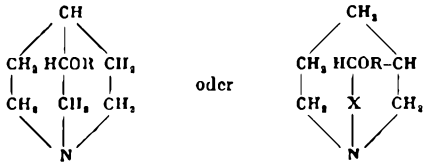
HP 293810 (P 49). Ester aus Mandelsäure und 3,3,5-Trimethylcyclohexanol; Spasmolytikum.

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

HP 293812 (50). (–)-3-Methoxy-N-methyl-morphinan. Methylierung der 3-Oxy-Verbindung.

HP 297196 (50). Auftrennung von razemischem 3-Oxy-N-methyl-morphinan in die Antipoden durch fraktionierte Kristallisation der Salze mit optisch aktiven Säuren.

HP 295534 (P 50). Ester von Azabicycloalkanolen der Formel



worin X einen Alkylenrest mit bis zu 3 C-Atomen und R den Rest einer araliphatischen Säure bedeuten; Spasmolytika. Reduktion von entsprechenden Azabicycloalkanonen und Veresterung der gebildeteten Azabicycloalkanole.

Asta-Werke AG. Chemische Fabrik, Brackwede/Westfalen:

HP 294174 (P 50). N-(β-Diäthylamino-äthyl)-α-amino-phenylessigsäure-isoamylester; wirkt ebenso stark spasmolytisch wie Papaverin, zeigt aber nur 1/7 der anticholinergischen Wirkung des Atropins. Umsetzung von α-Amino-phenylessigsäure-isoamylester mit Diäthylamino-äthylchlorid-hydrochlorid in Abwesenheit von Lösungsmitteln.

«Luxeman» S.A., Luxemburg:

HP 294178 (P 47). Dihydrocodeinon-Atropin-Camphorat; Analgetikum.

Abbott Laboratories, North Chicago:

HP 296840 (P 50). Morpholinoalkyl-aryl-äther; Lokalanästhetika.

6. *Auf die Kreislauforgane wirkende Mittel*

a) Blutgerinnungshemmende Cumarinderivate

J.R. Geigy AG., Basel:

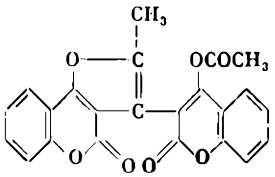
HP 294903 (51). 3,3'-Furfural-bis-4-oxy-cumarin und die entsprechende 5'''-Chlor- und 5'''-Brom-furfural-Verbindung; kurzdauernde Wirkung. Umsetzung von Furfurol, 5-Chlor- oder 5-Brom-furfurol mit 4-Oxy-cumarin.

N. V. Amsterdamsche Chininefabriek, Amsterdam:

HP 296479 (P 49). 3,3'-Carbäthoxymethylen-bis-(4-oxy-cumarin). Man setzt das Kaliumsalz des 4-Oxy-cumarins in absolutem Alkohol mit Dichloressigsäureäthylester um.

Spofa, Vereinigte Pharmazeutische Werke, Nationalunternehmen, Prag:

HP 297615 (P 49). Cumarinderivat der Formel



schnell einsetzende und schnell abklingende Wirkung. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bis-(4-oxy-cumarinyl-3)-essigsäure.

b) Andere

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

HP 297190 (51). Blutgerinnungshemmendes Mittel aus Chondroitinschwefelsäure, indem man diese hydrolytisch abbaut und durch Sulfierung in einen Polyschwefelsäureester überführt.

Casella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main-Fechenheim:

HP 296832 (P 50). Komplexe Kobalto-Verbindungen von Äthylen-bis-(iminodiessigsäure); blutbildend bei geringer Giftigkeit.

Troponwerke Dinklage & Co., Köln-Müllheim:

HP 296831 (P 49). 1-(3',4'-Dioxy-phenyl)-2-(α-methyl-γ-phenyl-propylamino)-propanol-(1); kreislaufwirksam. Katalytische Hydrierung des Dibenzyläthers der entsprechenden 1-Oxo-Verbindung.

National Research Development Corporation, London:

HP 293564 (P 49). Adenosintriphosphat. Man kondensiert Dibenzylchlorphosphat mit einem Salz der Adenosinmonophosphorsäure und spaltet die Benzylgruppe durch Hydrogenolyse ab.

7. *Verschiedene Arzneimittel und Arzneimittel, über deren spezifische Wirkung keine Angaben vorliegen*

Prof. Dr. Karl Wilhelm Rosenmund, Kiel:

HP 293811 (P 49). γ-(p-Isopropyl-phenyl)-butyrolacton; Anthelmintikum. Man reduziert γ-Isopropylphenyl-γ-oxobuttersäure und laktonisiert die erhaltene Oxyverbindung.

Cilag AG. Schaffhausen:

HP 293813 (50). 1-Phenoxy-2-isopropylamino-propan. Umsetzung 1-Phenoxy-2-amino-propan mit Isopropylhalogenid oder von 1-Phenoxy-2-halogen-propan mit Isopropylamin.

Knoll AG. Chemische Fabriken, Ludwigshafen am Rhein:

HP 295248 (P 48). Für die Leberschutztherapie geeignetes Salz des Acetylmethionins. Man setzt äquimolekulare Mengen Acetylmethionin und Cholin miteinander um.

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

HP 295536 (51). Verbindung aus Theophyllin und 3-Aminomethylpyridin; wasserlöslich, zeigt verstärkte Coronarwirkung.

Österreichische Stickstoffwerke AG., Linz an der Donau:

HP 296478 (P 49). Vanillinsäurediäthylamid. Man läßt auf an der phenolischen Hydroxylgruppe acyliertes Vanillinsäurechlorid Diäthylamin einwirken und verseift.

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 295835 (51). Nicht pyrogener Reizstoff. Teilweiser oxydativer Abbau des pyrogenen Polysaccharids aus *E. coli* mittels Wasserstoffsuperoxyd.

Sandoz AG., Basel:

HP 296482 (51). Piperazide der Lysergsäurereihe. Man setzt Peptide von Lyserg-, Isolyserg- oder Dihydrolysergsäure mit Hydrazin um, überführt die Hydrazide mittels salpetriger Säure in die Azide und kondensiert diese mit Piperazinen.

American Cyanamid Company, New York:

HP 296483 (P 51). 1-Carbäthoxy-4-butyryl-piperazin. Umsetzung von 1-Carbäthoxy-piperazin mit einem Buttersäurehalogenid.

Hilfsgemeinschaft zur Linderung der Not, Heiligenberg (Deutschland):

HP 296836 (51). 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon-N-phosphorsäure-dialkyl- oder diaralkylester; gesteigerte antipyretische Wirkung. Einwirkung von Monohalogenderivaten von Dialkyl- oder Diaralkylphosphorsäureestern auf 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon.

W. Hemmeler

Informations Informationen Notizie

Sommerkurse 1954 der Universität Padua in Brixen (Dolomitenzone). Das Studienzentrum für Polarographie (Centro di Polarografia del Consiglio Nazionale delle Ricerche) organisiert eine Reihe von Vorlesungen in italienischer Sprache über folgende Themen: 26. bis 30. Juli: Herstellung und Verwendung radioaktiver Isotopen. 2. bis 6. August: Polarographie. 9. und 10. August: Chromatographie. 11. August: Elektrophorese. 12. August: Spektrophotometrie. 13. August: Elektronik. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an: Centro di Polarografia, Università di Padova (Italia).

Der *«III^e Salon de la Chimie et des Matières Plastiques»* findet vom 2. bis 12. Dezember 1954 in Paris, Parc des Expositions, statt.

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

CHIMIA

Volumen 8 Fasc. 8 1954 Pag. 189–204

Nouveaux progrès dans la chimie et l'industrie des parfums synthétiques

Par YVES-RENÉ NAVES, Docteur ès sciences

Collaborateur scientifique de L. Givaudan et Cie S. A. à Vernier-Genève

Suite et fin *

a) Ionones et irones

On vient de fêter le soixantième anniversaire de la découverte des ionones par TIEMANN et KRÜGER, en 1893. Elles ont été trouvées plus tard dans l'essence concrète de *Boronia megastigma*[9]; le marc de framboises[10]; la racine de costus[11]; la fleur de henné[12]. Leur production pour la parfumerie – c'est-à-dire en excluant le tonnage destiné à la synthèse de vitamines – est dépassée par celle des méthylionones obtenues à partir des citrals et de la butanone. La connaissance de ces méthylionones, déjà grandement développée par les beaux travaux de KÖSTER, de la maison Haarmann et Reimer, a été fort approfondie au cours des dernières années[13]. La chimie de ces produits, ainsi que l'analyse de leurs mélanges, sont désormais assises sur des bases sûres.

L'«allylionone» (cétone V) est sans doute l'un des homologues des ionones par le chaînon cétonique le plus intéressant. Son emploi croît sans cesse, en particulier dans les aromes.

Toutefois, l'intérêt se porte plus spécialement aujourd'hui sur plusieurs méthyl-6,*α*-ionones (*α*-irones) (I) qui ont été décelées dans les essences d'iris[14] et dont la production a fait de très grands progrès. Il ne fait pas de doute que l'abaissement des coûts de fabrication de ces produits les portera, en raison de leurs notes odorantes et du haut rendement de leur emploi dans les parfums et dans les aromes, parmi les parfums synthétiques produits par tonnes.

Les développements de la chimie des irones ont été revus récemment[15] et dans des publications ultérieures[16]. Le fait qui se dégage comme le plus marquant est la stéréospécificité du trifluorure de bore pour la production d'*α*-irone et de néo-*α*-irone, soit les cis(2,6),*α*-irones, à partir de la trans-pseudoirone ou des mélanges techniques usuels de pseudoirones qui renferment toujours des proportions plus ou moins fortes de cet isomère[17]. Les autres agents de cyclisation n'engendrent que les trans(2,6),*α*-irones ou sinon, à côté d'elles, de très faibles proportions de cis(2,6),*α*-irones.

Or, il avait déjà été dit que, tandis que les trans(2,6),*α*-irones possèdent l'odeur des méthylionones *α* où le méthyle est porté par le chaînon buténonique de l'*α*-ionone, les cis(2,6),*α*-irones ont une odeur plus puissante et une note en faisant les meilleurs adjuvants et substituts de l'«irone» d'iris, elles développent non l'arome de violette, comme leurs stéréoisomères, mais ceux de la framboise et de l'iris. L'accueil fait par les consommateurs, d'une part aux produits exempts de proportions notables de cis(2,6),*α*-irones et d'autre part, à ceux qui renferment ces stéréoisomères, est significatif. L'industrie des parfums synthétiques s'oriente donc vers la production des *α*- et néo-*α*-irones.

A côté des synthèses réalisées en 1944[18] et en 1946[19], basées sur l'emploi de la diméthyl-2,3-heptène-2-one-6 (II) dont l'élaboration suivant CARROLL vient d'être décrite par KIMEL[20], on a réalisé une synthèse à partir de la thuyacétone de WALLACH (III)[21,22]. On n'a pas encore établi si l'«isopseudoirone» (IV) de GRÜTTER (mélange d'isomères méthéniques des pseudoirones), peut fournir les cis(2,6),*α*-irones. La seule irone alpha dont l'existence dans les produits de cyclisation ait été rapportée est l'iso-*α*-irone. Une étude approfondie de la synthèse s'impose sur ce point, encore que le coût élevé de la thuyone, matière première de la thuyacétone, défavorise l'emploi de celle-ci à l'égard de celui de la diméthyl-2,3-heptène-2-one-6.

On avait, et depuis longtemps, noté la formation à côté de celle des ionones, au cours de la cyclisation des

* Première partie voir Chimia *8*, 175 (1954).

[9] PENFOLD, Proc. Roy. Soc. Western Australia *14*, 1 (1927); NAVES et PARRY, Helv. Chim. Acta *30*, 419 (1947).

[10] NAVES, pour BOHNSACK, Helv. Chim. Acta *30*, 956 (1947).

[11] NAVES, Helv. Chim. Acta *32*, 1064 (1949).

[12] ANTIA et KAUSHAL, Current Sci. *19*, 284 (1950).

[13] NAVES, BARBIER et ARDIZIO, Bull. Soc. Chim. France *18*, 247 (1951); BARBIER, NAVES et ARDIZIO, *ibid. 18*, 254 (1951); NAVES, BARBIER et ARDIZIO, ibid. *18*, 639 (1951).

[14] NAVES, Chimia *6*, 277 (1952).

[15] NAVES, Bull. Soc. Chim. France *20*, 551 (1953).

[16] NAVES et ARDIZIO, Bull. Soc. Chim. France *20*, 494 (1953); NAVES, WAHL, ARDIZIO et FAVRE, *ibid.* 873; NAVES, C. R. Acad. Sci. *237*, 1167 (1953); NAVES, Perfumery Record *44*, 409 (1953); NAVES, Bull. Soc. Chim. France *21*, 321, 667 (1954).

[17] NAVES, Helv. Chim. Acta *31*, 1103 (1948); brevet américain 2517800 (1950); NAVES et ARDIZIO, Bull. Soc. Chim. France *17*, 793 (1950); NAVES, Bull. Soc. Chim. France *21*, 321, 667 (1954).

[18] NAVES, GRAMPOLOFF et BACHMANN, Helv. Chim. Acta *30*, 1599 (1947); NAVES, *ibid.* 2221; NAVES et BACHMANN, *ibid.* 2222, 2233, 2241; NAVES et GRAMPOLOFF, *ibid. 32*, 2552 (1949) (plis cachetés de 1943 et 1944).

[19] SCHINZ, RUZICKA, SEIDEL et TAVEL, Helv. Chim. Acta *30*, 1807 (1947) (pli cacheté de 1946).

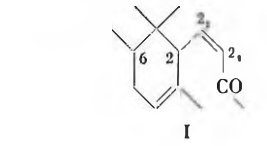
[20] KIMEL, brevets américains 2658911 (1953); 2662920 (1953).

[21] GRÜTTER, HELG et SCHINZ, Helv. Chim. Acta 35, 771 (1952).

[22] NAVES et ARDIZIO, Bull. Soc. Chim. France *20*, 296 (1953).

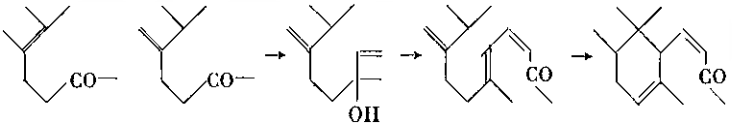
pseudoionones, de substances d'odeurs plus ou moins indésirables, aisément altérables ; cette formation entraîne de fortes baisses de rendement et de plus ou moins grandes difficultés de purification. L'inattention à ces faits a été la source de travaux erronés et de conclusions impropres (par exemple EARL ROYALS[23].)

Des travaux récents ont montré que la cyclisation «ononique» (V) est accompagnée par la cyclisation «paramenthanique» qui peut même, par l'emploi de catalyseurs acides faibles (au sens de LEWIS), être pratiquement exclusive. Au lieu d'ionones il se fait des p-menthadiénylpropanones (isoionones) (VI), des dihydro-pyrannes (VII) et des hydroxy-tétrahydro-pyrannes (VIII) apparentés à ces dernières. Ces travaux permettent désormais une étude raisonnée des catalyseurs de cyclisation, des purifications et des contrôles analytiques des ionones plus stricts. Ils intéressent tant les ionones que leurs homologues, et notamment les irones[24].

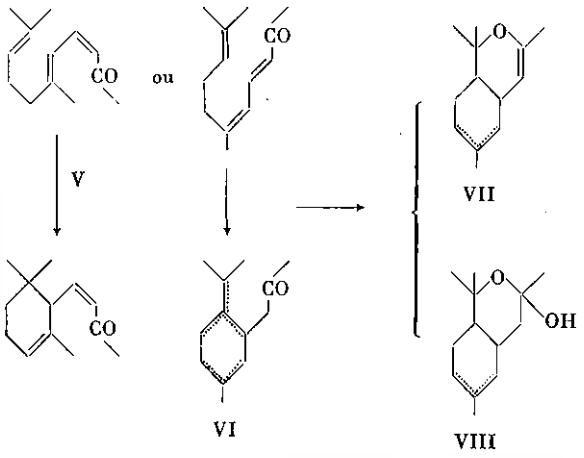


I

trans (2,6) = iso
trans (2_1,2_2) = néo

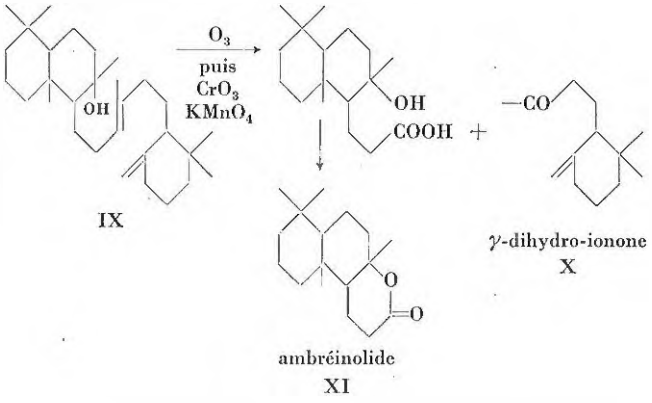


II III IV I



b) Produits à odeurs ambrées dérivant du sclaréol ou du farnésal

L'étude des substances odorantes de l'ambre gris et des constituants à odeur ambrée de la sauge sclarée préoccupe les chimistes depuis des années. Les travaux poursuivis par plusieurs équipes de chimistes conduites par RUZICKA, par LEDERER et par MAX STOLL ont abouti à la connaissance de plusieurs de ces produits et à diverses synthèses ; ils paraissent susceptibles de très intéressants développements. Les travaux de RUZICKA et LARDON[25] et de LEDERER, MARX, MERCIER et PÉROT[26] ont éclairé la structure de l'ambréine (IX), alcool triterpénique tertiaire et tricyclique. Nous trouvons parmi les produits de sa dégradation la dihydro-γ-ionone (X), corps d'odeur ambrée très accusée, d'ailleurs identifié dans la fraction volatile de l'ambre gris, et l'ambréinolide (XI).

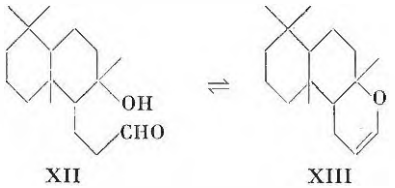


IX

γ-dihydro-ionone
X

ambréinolide
XI

Les fractions volatiles odorantes de l'ambre renferment encore, entre autres produits, un hydroxyaldéhyde (XII) $C_{17}H_{30}O_2$, F 196–197°, à odeur ambrée[27], que la distillation convertit en un oxyde (XIII) aisément volatil, également à odeur ambrée, et qui a pu, de même que l'hydroxyaldéhyde, être obtenu à partir de l'ambréine,



XII XIII

et une cétone, qui pourrait être la γ-ionone.

Parmi divers produits de dégradation du sclaréol de l'essence de sauge sclarée qui ont été préparés par STOLL et HINDER[28], trois ont une odeur d'ambre. Ils ont été identifiés avec le bicyclohomofarnésal (XIV), l'alcool correspondant (XV) et l'oxyde (XVI) $C_{16}H_{26}O$, F 76°, tricyclique (tétraméthyl 1,1,6,10-éthyl-5-oxydo-6,5_2-décaline).

[23] NAVES, WAHL, ARDIZIO et FAVRE, Bull. Soc. Chim. France *20*, 873 (1953).

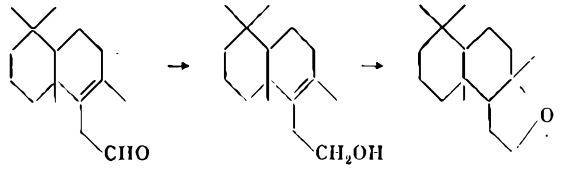
[24] NAVES et ARDIZIO, Bull. Soc. Chim. France *20*, 494 (1953).

[25] LARDON, Thèse n° 1056, Zürich 1948.

[26] Bibliographie: voyez LEDERER, in ZECHMEISTER, *Progrès de la chimie des substances odorantes naturelles*, vol. 6, p. 88, Vienne 1950, et LEDERER, *Chimie de l'ambréine*, Ind. Parfumerie *8*, 189 (1953); voyez aussi: STOLL, Ind. Parfumerie *9*, 4, 48 (1954).

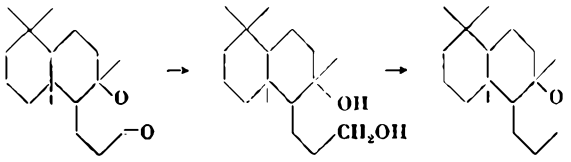
[27] COLLIN-ASSELINEAU, LEDERER, MERCIER et POLONSKY, Bull. Soc. Chim. France *17*, 722 (1950); RUZICKA et SEIDEL, Helv. Chim. Acta *33*, 1285 (1950).

[28] STOLL et HINDER, Helv. Chim. Acta *33*, 1251 (1950); HINDER et STOLL, *ibid.* 1308.



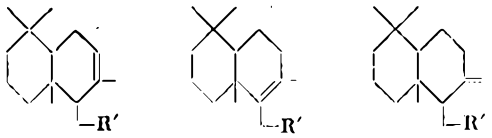
XIV XV XVI

Le plus proche homologue de ce dernier est l'oxyde (XVIII) $C_{17}H_{30}O$, obtenu à partir de l'ambréinolide (XI); il a été préparé par LEDERER et ses collaborateurs[29] et possède une forte odeur d'ambre.



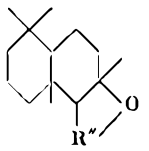
XI XVII XVIII

L'un des brevets les plus complets[30] revendiquant des procédés de préparation de substances à odeurs d'ambre gris mentionne notamment des mélanges d'aldéhydes ou d'alcools en C_{16}



R' = CHO ou CH_2OH

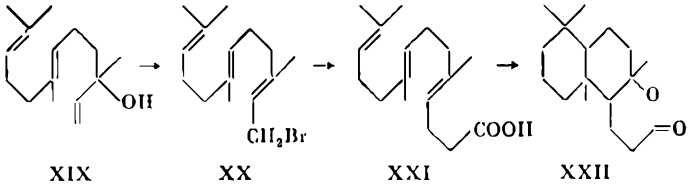
et des composés renfermant l'édifice :



où R'' = CH_2-CH_2-
CH_2-CH_2-CH_2-
CH_2-CH=CH-

englobant ainsi les produits que nous venons d'énumérer.

L'ambréinolide peut être obtenue à partir du sclaréol[31] ou du manool[32], mais la synthèse la plus intéressante paraît être celle partant du nérolidol (XIX)[33]. Celui-ci est transformé en bromure de farnésyle (XX) d'où l'on passe par gradation malonique à l'acide farnésyl-acétique (XXI). Ce dernier, chauffé avec l'acide formique, conduit à un mélange de substances d'où l'on isole l'ambréinolide racémique (XXII).



XIX XX XXI XXII

L'ensemble de la chimie de l'ambréine et de ses dérivés a fait l'objet d'un très bel exposé par LEDERER[34].

c) Parfums synthétiques à grands cycles

L'élucidation des structures de la civettone et de la muscone, en 1928, a été le point de départ de nombreuses tentatives de synthèse en vue de reproduire ces substances, d'en préparer d'analogues et d'abaisser les coûts de production. Une revue excellente des travaux consacrés au cours des dernières années à ces substances et aux autres produits odorants possédant des odeurs musquées a été effectuée par SYDNEY M. SPATZ et ERNEST H. POLAK[35]. Les produits synthétiques qui tiennent la tête pour l'emploi en parfumerie sont la cyclopentadécanolide (thibetolide, exaltolide, etc.), les ambrettolides, le brassylate cyclique de l'éthylèneglycol (initialement lancé sous le nom d'astratone), la cyclopentadécanone (exaltone), les civettones. Un concurrent d'un type tout nouveau est apparu récemment qui est la phantolide, d'odeur assez voisine de celle du brassylate d'éthylèneglycol, et douée de propriétés très remarquables.

Les principaux travaux ont porté, durant les dernières années, sur des améliorations de la production, soit par l'usage de nouvelles matières de départ, soit par l'amélioration des rendements, et sur la préparation de nouvelles substances.

STÖLLBERG et STENHAGEN[36] ont répété la synthèse de la muscone de BLOOMQUIST, en partant des deux antipodes de l'acide β-méthyl-tétradécane-dicarboxylique et ont ainsi obtenu les deux formes optiquement actives, qui ne présentent aucune différence d'odeur.

STOLL[37] a donné en 1951 une synthèse simplifiée de l'isomuscone.

POLAK et SCHWARZ[38] ont décrit une synthèse de la cyclopentadécanolide par l'allongement de la chaîne de l'acide undécylénique en acide bromo-14-tétradécane carboxylique qui est ensuite cyclisé en lactone.

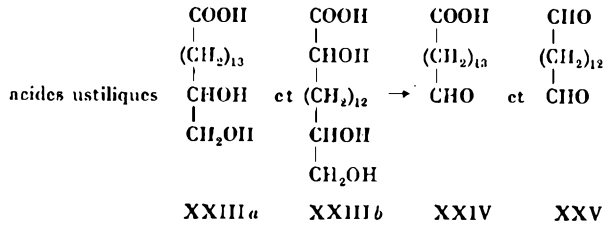
L'application de la synthèse malonique au bromure d'undécényle, puis à l'ω-tridécène-ol résultant de la réduction de l'ester ω-dodécène carboxylique, conduit à l'acide ω-tétradécène carboxylique. L'acide bromé résultant de l'addition d'acide bromhydrique (acide ω-bromo tétradécane carboxylique) est transformé par l'action du carbonate de potassium en cyclopentadécanolide.

[29] LEDERER et coll., Bull. Soc. Chim. France *17*, 720 (1950); LEDERER et STOLL, Helv. Chim. Acta *33*, 1345 (1950).
[30] Firmenich & Cie., brevet anglais 701911 (1954).
[31] LEDERER et STOLL, Helv. Chim. Acta *33*, 1345 (1950).
[32] SCHENK, GUTMANN, JEGER et RUZICKA, Helv. Chim. Acta *35*, 817 (1952).
[33] DIETRICH et LEDERER, C. R. Acad. Sci. *234*, 637 (1952); Helv. Chim. Acta *35*, 1148 (1952).
[34] LEDERER, Ind. Parfumerie *8*, 189 (1953).
[35] SPATZ et POLAK, Proc. Sci. Sec. Toilet Goods Assoc. *19*, 3 (1953).
[36] STÖLLBERG et STENHAGEN, Ark. Kemi *3*, 517 (1951).
[37] STOLL, Helv. Chim. Acta *34*, 678 (1951).
[38] POLAK et SCHWARZ, brevet hollandais 67458 (1951).

NOZOE et KARIYONE[39] ont extrait des aiguilles de pin l'acide ω-hydroxy-pentadécane carboxylique qui, chauffé en solution benzénique avec un acide arylsulfonique, leur donne 66% de cyclohexadécanolide.

LEMIEUX[40] a souligné l'intérêt que présenteraient les acides ustilagiques résultant d'une fermentation aérobie du glucose par *Ustilago zeae* pour la production de la cyclopentadécanolide, de la cyclopentadécanone ou de carbonate du tétradecaméthylène glycol.

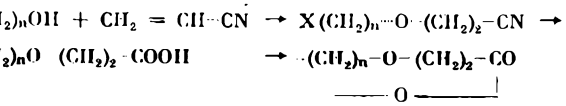
L'hydrolyse par les acides forts du mélange des acides ustilagiques ou des produits de leur hydrolyse alcaline (acides glucoustiliques) conduit, avec libération de glucose, aux acides ustiliques (acide dihydroxy-14,15-pentadécane carboxylique) (XXIII*a*) et trihydroxy-1,14, 15-pentadécane carboxylique (XXIII*b*), dont le traitement par le bismuthate de sodium donne l'aldéhyde acide (XXIV) et le dialdéhyde en C_{15} (XXV), d'où l'on peut passer par réduction à l'acide ω-hydroxy-tétradécane carboxylique et au tétradécane diol-1,14, matières premières de la cyclopentadécanolide et du carbonate de tétradécaméthylène, tandis que l'oxydation de l'aldéhyde-acide par l'eau oxygénée en milieu alcalin donne l'acide tridécane dicarboxylique d'où la méthode acyloïnique permet de préparer la cyclopentadécanone.



On obtient accessoirement, dans l'hydrolyse des acides ustilagiques, les hydroxy-3-hexanoïques et hydroxy-3-octanoïques dont les lactones correspondantes sont depuis longtemps appréciées des parfumeurs.

TONG[41] a étudié l'emploi des acides sabinique et junipérique extraits des aiguilles de pin pour l'obtention de substances macrocycliques à odeur musquée. A partir de l'acide junipérique, il a préparé la cyclohexadécanolide, la cyclohexadécanone, la cyclopentadécanone et le carbonate d'hexadécaméthylène, et à partir de l'acide sabinique, le brassylate cyclique d'éthylèneglycol et l'éther ester du triméthylèneglycol avec l'acide ω-hydroxy-laurique.

En combinant la méthode de cyclisation de HUNSDIECKER avec la méthode de cyanéthylation, ALLEN et VAN ALLAN[42], BEETS et MEERBURG[43] ont préparé un certain nombre d'oxa-4-cyclanolides :



BEETS et MEERBURG ont ainsi réalisé des composés ayant un nombre pair de chaînons ; leur odeur est considérablement plus faible que celle des cyclanolides.

Des progrès concernant les modes de cyclisation, les propriétés des substances à grands cycles, et notamment les mécanismes de réactions, ont été effectués, en particulier par PRELOG et ses élèves, au cours des dernières années. On en possède un remarquable exposé dû à BEETS[44].

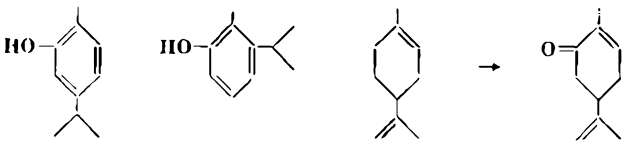
Au cours des dernières années, plusieurs travaux ont été consacrés à l'élaboration de composés macrocycliques incorporant des noyaux aromatiques[45]. Il serait prématuré de se prononcer sur leur intérêt pour l'industrie des parfums synthétiques.

d) Thymol, carvacrol, carvone et menthols

La réaction de FRIEDEL et CRAFTS est particulièrement bien adaptée à la synthèse du thymol[46], le métacrésol étant alcoylé par le chlorure d'isopropyle en présence de chlorure d'aluminium, avec le dichloroéthylène comme solvant. Quand ce procédé est appliqué à l'orthocrésol on obtient, ainsi que CARPENTER et EASTER viennent de le montrer[47], un mélange d'isomères indistingable du carvacrol olfactivement et qui renferme 75% de carvacrol et 25% de méthyl-2-isopropyl-3-phénol (XXVII). CARPENTER et EASTER viennent de compléter la description des dix isopropylcrésols théoriquement possibles, tous connus aujourd'hui.

L'hydrogénation du thymol est l'une des sources importantes de la production du menthol synthétique. L'importance de celle-ci croît avec l'introduction de cette espèce dans de nouvelles pharmacopées.

On peut s'étonner à bon droit que la synthèse de la carvone (XXIX) à partir du limonène (XXVIII) par l'intermédiaire du nitrosochlorure et de la carvoxime, connue depuis près de soixante ans, ait été si longtemps écartée de la réalisation industrielle, étant donné l'importance de la carvone pour les aromes et pour les parfums de dentifrices.



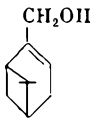
Elle a été l'objet de l'attention de plusieurs auteurs qui ont trouvé d'excellentes matières premières dans les ter-

[39] NOZOE et KARIYONE, brevet japonais 2667 (1951).
[40] LEMIEUX. Perfumery Record *44*, 176 (1953).
[41] TONG, Soap, Perfum. Cosmet. *26*, 159 (1953).
[42] ALLEN et VAN ALLAN, J. Org. Chem. *14*, 754 (1949).
[43] BEETS et MEERBURG, Recu. Trav. Chim. Pays-Bas, *72*, 411 (1953).
[44] BEETS, Ind. Parfumerie *8*, n° 6 (1953).
[45] CRAM et STEINBERG, J. Amer. Chem. Soc. *73*, 5691 (1951); *74*, 5388 (1952); KELBY, MAC DONALD et WIESNER, Nature *166*, 225 (1950); TUSON et SPERANZA, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 1621 (1952).
[46] CARPENTER, brevet américain 2286953 (1942).
[47] CARPENTER et EASTER, J. Org. Chem. *19* (1954), à l'impression.

pènes d'essences d'agrumes. Les techniques étudiées par ROYALS et HORNE[48], par BORDENCA, ALLISON et DIRSTINE[49], par ESCHINAZI[50], permettent de produire la carvone dans de bonnes conditions.

e) Dérivés du pinène et du nopinène

Le réarrangement du pinène en alloocimène et du nopinène en myrcène offre, en raison de la haute réactivité de ces terpènes, d'intéressantes possibilités à l'industrie des parfums synthétiques mais auxquelles n'ont pas encore répondu, à notre connaissance, des réalisations importantes. Il en est autrement de l'addition de l'aldéhyde formique au nopinène. L'étude de cette réaction a été reprise en 1946 par BAIN[51]; elle a conduit à d'intéressants développements. Cet auteur a constaté que l'addition au nopinène était aisée à 150–230° et relativement exempte de réactions accessoires. L'alcool produit est le diméthyl-6,6-bicyclo-[1,1,3]-heptène 2-éthanol-2 ou nopol (XXX). Son acétate est recommandé notamment comme un substitut de l'acétate de linalyle et de l'acétate de géranyle et semble bénéficier d'un intérêt croissant.

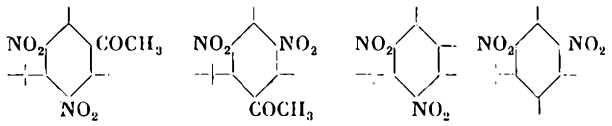


XXX

f) Musces nitrés et analogues

CARPENTER et EASTER, de Givaudan-Delawanna Inc., ont poursuivi leurs beaux travaux systématiques[52] sur les substances nitro-aromatiques ou analogues à odeur musquée[53] par l'étude des musces à structure asymétrique des séries des dinitro-tert-butyl-m-xylènes.

En 1932, TCHITCHIBABINE[54] a établi que le musc cétone possède la formule XXXI et non XXXII comme l'avait supposé BAUR. Plus tard, FUSON, MILLS, KLOSE et CARPENTER[55] ont montré que, contrairement à l'hypothèse primitive de CARPENTER[56], le musc tibétène est XXXIII et non XXXIV.

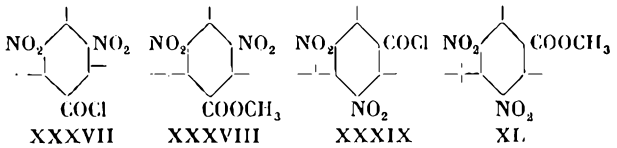


[48] ROYALS et HORNE, J. Amer. Chem. Soc. *79*, 5856 (1951).
[49] BORDENCA, ALLISON et DIRSTINE, Ind. Eng. Chem. *43*, 1196 (1951).
[50] ESCHINAZI, Perfumery Record *44*, 242 (1953).
[51] BAIN, J. Amer. Chem. Soc. *68*, 638 (1946).
[52] CARPENTER et EASTER, J. Org. Chem. *16*, 586, 618 (1951).
[53] CARPENTER et EASTER, J. Org. Chem. *19*, 77, 87 (1954).
[54] TCHITCHIBABINE, Bull. Soc. Chim. France [4] *51*, 1436 (1932).
[55] FUSON, MILLS, KLOSE et CARPENTER, J. Org. Chem. *12*, 587 (1947).
[56] CARPENTER, brevet américain 2144615 (1939).

CARPENTER et EASTER viennent d'effectuer les synthèses de XXXII et de XXXIV et ils ont constaté que l'odeur de XXXII est analogue à celle du musc cétone et aussi puissante. Ils n'ont pas réussi la synthèse de XXXIV, insuccès que l'on peut rapporter à la grande tension d'une telle structure. Au cours de cette étude, ils ont préparé XXXV et XXXVI dont les odeurs sont comparables à celles des isomères symétriques réalisés par BAUR[57].

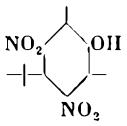


CARPENTER et EASTER ont également préparé XXXVII et XXXVIII à odeur musquée. Jamais auparavant l'odeur musquée n'avait été signalée chez un chlorure d'acide ni chez un ester. Toutefois, en utilisant à nouveau deux substances déjà préparées par BAUR[58], et dont les travaux de TCHITCHIBABINE et de FUSON ont établi les structures véritables (XXXIX et XL), CARPENTER et EASTER ont constaté que les chlorures d'acides (XXXVII et XXXIX) ont d'analogues odeurs musquées tandis que l'odeur musquée de XL est plus faible que celle de XXXVIII.



Ils ont constaté que XLI et son éther méthylique sont inodores, ce qui est en harmonie avec la règle formulée par CARPENTER («règle ortho») qui veut que le groupe alcoxy (OR) soit en ortho du groupe tert-butyl ou tert-amyl pour qu'apparaisse l'odeur musquée.

TCHITCHIBABINE avait indiqué que les deux produits ont l'odeur musquée.

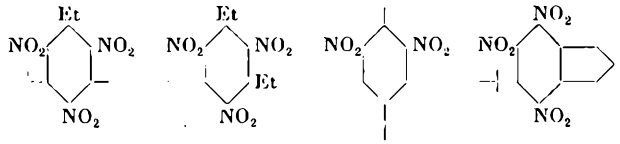


CARPENTER et EASTER ont rendu compte d'autres essais, dans diverses séries de nitromusces ou de substances analogues. Ils ont préparé les homologues (XLII et XLIII) du musc xylène. L'odeur et les qualités de musc sont conservées dans le premier, le second est inodore.

BIALOBRZESKI[59] avait attribué à XLIV une faible odeur de musc. CARPENTER et EASTER ont constaté que

[57] BAUR, Ber. dtsch. chem. Ges. *33*, 2567 (1900); SACK, brevet allemand 90291 (1896), FRIEDLÄNDER, Fortschr. Teerfarbenfab. *4*, 1299 (1894–1897).
[58] BAUR, Ber. dtsch. chem. Ges. *31*, 1348 (1898).
[59] BIALOBRZESKI, Ber. dtsch. chem. Ges. *30*, 1773 (1897).

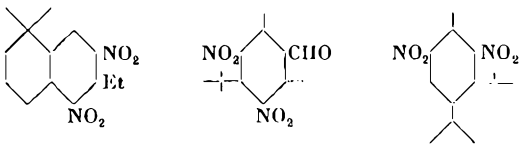
cette substance est inodore. Il en est de même du trinitro-tert-butyl-indane (XLV) de NOELTING[60].



XLII XLIII XLIV XLV

Ils ont trouvé une faible odeur musquée au dinitro-ionène de BOGERT et FOURMAN. Ils ont préparé le dérivé dinitré de l'homologue de l'ionène obtenu à partir des n-méthyl-ionones et dont NAVES et BACHMANN ont montré la formation aisée. Ce dérivé dinitré (XLVI) possède des qualités comparables à celles des musc nitrés usuels.

CARPENTER et EASTER ont préparé l'alcool et son ester acétique correspondant au musc aldéhyde de BAUR et BISCHLER[61], dont FUSON, MILLS, KLOSE et CARPENTER ont établi la structure (XLVII), et ils ont constaté qu'ils sont inodores.



XLVI XLVII XLVIII

Ces travaux apportent beaucoup d'autres données intéressantes qui, malheureusement, ne peuvent trouver place ici. Une remarque de CARPENTER et EASTER mérite toutefois d'être soulignée: c'est celle-ci: «On sait que lorsque des groupes tels que tertio-butyl, -COOH, $-COCH_3$, -CHO se trouvent en méta d'un groupe nitro, ils sont remplacés par un autre groupe nitro au cours des nitrations. Une exception remarquable est la production du moskène de HENRI BARBIER (XLVIII) à partir du tert-butyl-p-cymène.»

g) Vanilline – propényl-guéthol – coumarine

La vanilline préparée en quantités rapidement croissantes à partir de la lignine n'a pas supplanté celle résultant de la synthèse à partir du gaïacol et non plus, à plus forte raison, celle préparée à partir de l'eugénol. Elle conserve, en dépit de sa relative pureté ressortant des essais physiques ou chimiques, un goût amer, légèrement empyreumatique, devenant apparent dans les chocolats, confiseries et pâtisseries.

Elle possédait depuis des années un rival dans l'«éthyl-vanilline» qui est l'aldéhyde 3-éthoxy-4-hydroxy-benzoïque, de qualités organoleptiques voisines mais de plus haut rendement. Un nouveau concurrent vient d'apparaître qui est le propénylguéthol (éthoxy-1-hydroxy-4-propénylbenzène), lancé sous le nom de vanitrope, et qui serait vingt fois plus puissant que la vanilline.

La coumarine qui joue un si grand rôle en chocolaterie, dans les crèmes glacées et dans les sauces pour tabac est assez mal connue en toxicologie et en pharmacologie[62]. On a été conduit toutefois à incriminer sa toxicité, en 1953, à l'occasion de l'étude d'un produit la renfermant et les principaux producteurs américains ont soumis le cas à l'U.S. Federal Food and Drug Administration. L'industrie des parfums synthétiques s'est pour l'instant tournée vers des produits de remplacement dont l'inocuité ne fait aucun doute.

III. La documentation

Durant ces dernières années, l'ouvrage monumental que ERNEST GUENTHER a consacré aux huiles essentielles (*The Essential Oils*, 6 vol., Van Nostrand Co., New York, 1948 à 1952), parmi lesquelles nous trouvons les plus importantes matières premières de l'industrie des parfums synthétiques, a paru au complet. Plusieurs traités ont été consacrés spécialement aux parfums synthétiques:

The Chemistry of Perfume Materials, par R.W. MONCRIEFF, United Trade Press Ltd., Londres 1949.

Synthetic Perfumes, Their Chemistry and Preparation, par T.F. WEST, H.J. STRAUSZ et D.H.R. BARTON, Edward Arnold & Co., Londres 1949.

The Givaudan Index, Specifications of Synthetics and Isolates for Perfumery, édité par Givaudan-Delawanna Inc., New York 1949.

Perfumery Synthetics and Isolates, par PAUL Z. BEDOUKIAN, Van Nostrand Co., New York 1951.

Il convient de mentionner en outre, en rapport avec l'utilisation des parfums synthétiques:

Odors, Physiology and Control, par WILLIAM N. WITHERIDGE, McGraw Hill Book Co., New York 1949.

Praktikum des modernen Parfümeurs, par PAUL JELLINEK, Urban & Schwarzenberg, Vienne 1949.

Internationaler Riechstoff-Kodex, par ARNO MÜLLER, Verlag Dr. Alfred Hüthig, Heidelberg 1950.

Formulaire de parfumerie, par RENÉ CERBELAUD, Editions Opéra, Paris 1951.

IV. Les applications

Une évolution s'accentue rapidement sous nos yeux au sujet de la consommation des matières odorantes et plus particulièrement des parfums synthétiques, dans les parts prises à cette consommation par les industries de l'alimentation, par le parfumage de marchandises – notamment de produits d'entretien – et de locaux.

[60] NOELTING, brevet allemand 80158 (1898); FRIEDLÄNDER, Fortschr. Teerfarbenfab. *4*, 1295 (1894–1897).

[61] BAUR et BISCHLER, Ber. dtsch. chem. Ges. *32*, 3647 (1899).

[62] Voyez JACOBS, Amer. Perfumer. Essent. Oil Rev., juillet 1953, p. 53.

L'élimination ou l'oubli d'injustes préventions, un développement systématique de la toxicologie, des modifications heureuses de législations prohibitives, permettent aux industries des parfums alimentaires, si longtemps en retard sur la parfumerie proprement dite, après l'avoir devancée sans prudence ni mesure – ceci explique cela – dans l'usage des parfums synthétiques, de tirer mieux parti des précieuses ressources offertes par l'industrie chimique pour amplifier, diversifier ou soutenir l'emploi des aromes naturels et pour créer des notes nouvelles. Les grands progrès accomplis dans la concentration et dans la conservation des jus de fruits, dans la capture des distillats odorants les plus volatils, ont amélioré la qualité des produits naturels et posé de nouvelles exigences à la reproduction artificielle de leurs aromes, en vue de mieux réaliser des qualités de moelleux, d'arrondi, ou d'âpreté.

Très longtemps négligée, l'apparence olfactive de certaines marchandises est aujourd'hui considérée avec autant d'attention que l'agrément de leurs formes ou de leurs couleurs et ceci a ouvert de vastes champs à l'emploi de spécialités odorantes.

De même, la négligence si longtemps manifestée à l'égard des à-côtés pénibles de travaux jadis uniquement serviles, industriels ou domestiques, notamment dans les manipulations de produits d'odeurs fortes et peu agréables, s'efface en raison de meilleures appréciations des conditions du rendement du travail et de la nécessité de rendre ce travail supportable à chacun. On parfume donc de plus en plus largement les produits industriels ou de nettoyage, les encres, les papiers, les bois, les étoffes ainsi que l'atmosphère des locaux ou l'on veut créer ou forcer une ambiance attractive ou de simple bien-être.

Conclusions

Ainsi qu'on le voit, les chimistes actuellement à l'œuvre pour le service de l'industrie des parfums synthétiques n'ont pas démérité de leurs aînés. En suivant les voies de l'expérience et de la tradition, attentifs à tirer parti de toutes les ressources mises à leur disposition par les progrès de la science et par ceux d'autres industries, ils ont accompli des progrès notables et ils ont préparé de nouvelles avances. L'attribution du prix Fritzsche, décerné annuellement par l'American Chemical Society pour récompenser des travaux éminents dans le domaine des huiles essentielles et de leurs dérivés, domaine confondu largement avec celui des parfums synthétiques, à des travailleurs de Californie (1949), de Londres (1950), de Paris (1951), de Genève (1952), de Genève encore (1953), et enfin de Sydney (1954), montre que si la participation suisse à ces travaux est importante, ils ne sont le monopole d'aucun pays. On ne travaille pas moins qu'ailleurs de l'autre côté du «rideau de fer»; les travaux de SORM et de ses collaborateurs à Prague, d'IVANOFF à Sofia, de TREIBS et de SCHMIDT à Leipzig et à Miltitz, de nombreux chimistes soviétiques, ne sont pas moins brillants que ceux des réalisateurs sur lesquels se porte l'attention de l'American Chemical Society. Les chimistes du Japon et des Indes accomplissent des travaux de plus en plus marquants.

Etant donné ce bilan, les récentes et insistantes polémiques qui voudraient faire croire à un marasme de la chimie et de l'industrie des parfums synthétiques, à l'indignité des chercheurs d'aujourd'hui et à leur démission du service des progrès de la parfumerie, jettent une ombre trouble sur les organes de la presse professionnelle qui les ont accueillies.

Eine verbesserte Vorrichtung zur Regelung des Rücklaufverhältnisses bei Rektifikationskolonnen

Von R. H. JAKOB, Lonza AG., Visp

Die in der Entwicklung organischer Prozesse auftretenden Destillationsprobleme stellen beständig steigende apparative Anforderungen an die Laboratoriumsrektifikationskolonnen. Wenn es auch in mancher Hinsicht möglich war, solche Kolonnen den Anforderungen entsprechend zu verbessern, so blieb die Feinregelung des Kolonnengleichgewichtes – genauer eigentlich des Rückflußverhältnisses – lange Zeit problematisch[1]. Neben vielen, nicht sehr eleganten Vorschlägen zur Überwindung dieses Problemes stellt bis heute die von KIESELBACH[2] beschriebene Vorrichtung die befriedigendste Lösung dar; nachteilig ist hier aber, daß der Kolonnenkopf recht schwierig zu konstruieren und etwas bruchempfindlich ist.

Der im folgenden beschriebene Kolonnenkopf ist vom KIESELBACHschen System übernommen worden; er ist prinzipiell nicht neu, stellt aber eine robustere Lösung dar, ohne daß dabei die Sensibilität und die Vielseitigkeit des Systems vermindert werden. Er ist in einem Rückflußkühler eingebaut, der auf die in der Vakuumdestillation gebräuchlichen Übergangsschliffverbindungen paßt. Bei der hier angeführten Lösung liegt die Hauptbelastung in der Kolonnenachse, womit Zugbeanspruchung und eventuelle Bruchmöglichkeit verringert werden.

Wie aus der Abb. 1 leicht ersichtlich ist, besteht die Vorrichtung aus einem hochwirksamen Rückflußkühler, aus welchem ein Teil des Rückflusses durch ein Kugelventil abgezweigt und seitlich entfernt wird. Beim totalen Rückfluß wird die von den Kühlflächen zurückfließende Flüssigkeit durch den Trog *A* aufgefangen, durchläuft den sich im Mittelpunkt befindlichen Becher *B* und wird durch den Siphon *C* auf die Kolonne zurückgegeben. Am Boden des Bechers *B* ist ein Auslauf *D* angebracht, welcher mit einer gut eingeschliffenen Glaskugel verschlossen ist. Wenn die Kugel gehoben wird, so läuft der Kühlerrückfluß durch den Auslauf *D* seitlich ab und kann als Destillat aufgefangen werden. Der Becher muß so konstruiert sein, daß bei offenem Ventil der gesamte Rückfluß

[1] H. ABEGG, Chimia *6*, 258 (1952).
[2] R. KIESELBACH, Anal. Chem. *19*, 815 (1947)

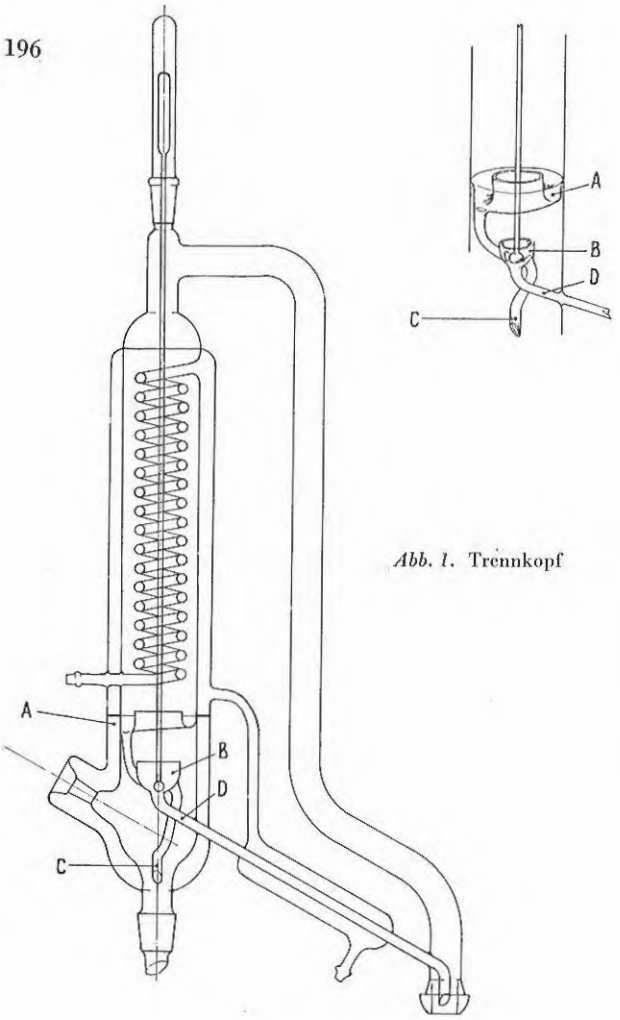


Abb. 1. Trennkopf

durch den seitlichen Becherablauf entfernt werden kann und daß bei geschlossenem Ventil die Flüssigkeit, unter möglichst geringer Aufstauung im Becher, vollständig auf die Kolonne zurückfließt. Abb. 2 zeigt eine dazu geeignete Anordnung.

Die Ventilkugel ist am Ende eines sich im Innern des Rückflußkühlers befindlichen Glasstabes befestigt, an dessen anderem Ende in einer Kapsel ein kurzes Stück Eisendraht eingeschlossen ist. Der Stab wird durch die Anziehung eines durch einen Impulsgeber angeregten Elektromagneten gehoben, wo-

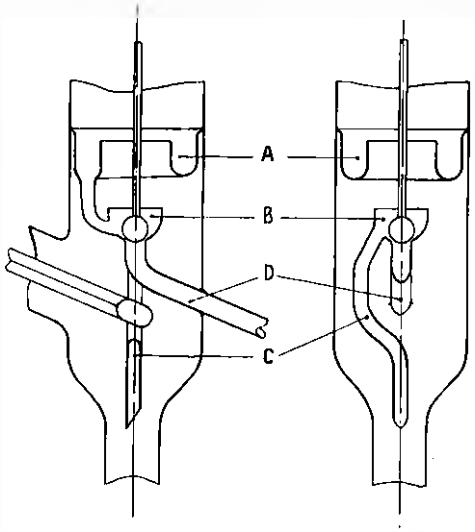


Abb. 2. Trennvorrichtung (Detail)

mit sich eine direkte Regelung der gewünschten Öffnungsfrequenz erzielen läßt[3]. Das Ventil ist durch das Destillat selbst abgedichtet; dadurch werden die gewöhnlich auftretenden Verunreinigungen mit heißem Schmiermittel vermieden. Dieser Kolonnenkopf[4], aufgesetzt auf verschiedene Kolonnen, hat sich während mehrerer Jahre in der Praxis bewährt und funktionierte störungsfrei. Seine Vielseitigkeit gestattet sowohl eine Verwendung für fraktionierte Destillation im Vakuum wie auch bei Normaldruck; er kann auch ohne weiteres in halbautomatisch gesteuerten Systemen verwendet werden.

[3] Die 220-Volt-Spule eines «Hejus»-Kontaktschutzrelais bildet in Kombination mit einem Sauter-Impulsregler Typ JRW 2 einen befriedigenden Regelkreis.

[4] Hergestellt durch die Glasbläserei Dumas & Co., Zürich.

Chronique Chronik Cronaca

Dr. Maximilian Pflücke, Professor an der Humboldt-Universität in Berlin, der Herausgeber und Chefredaktor des «Chemischen Zentralblattes», feierte am 26. Juli seinen 65. Geburtstag.

Dechema-Tätigkeitsbericht 1953. Die interessante Druckschrift enthält eine Zusammenstellung von Prof. Dr. Ing. O. Fuchs über: «Dissertationen auf dem Gebiet des chemischen Apparatewesens und angrenzenden Fachgebieten an deutschen Hochschulen.»

Verbandsmitteilungen

Schweizerisches Chemiker-Register

Die zuständige Standeskommission der Schweizerischen Chemiker-Kammer hat die Eintragung folgender Bewerber in das Schweizerische Chemiker-Register beschlossen:

Verzeichnis der Technikums-Chemiker
und ihnen gleichgestellter Chemiker

Frank Barfuß, dipl. Chem., Weiherhofstraße 25, Basel
Hugo Ott, dipl. Chem., 15, avenue Henri-Bordier, Genève
August Schweizer, dipl. Chem., Hohwattweg 7, Muttenz
Hans Stettler, dipl. Chem., São Paulo

Diese Eintragungen erwachsen in Rechtskraft, sofern nicht binnen dreißig Tagen seit der vorliegenden Publikation eine begründete schriftliche Eingabe bei der Geschäftsstelle erfolgt.

Symposium über Ionenaustauscher

Ein Symposium über «Ionenaustauscher in Wissenschaft und Technik» findet am Samstag, den 30. Oktober 1954, in Lausanne statt. Vorträge sind vorgesehen von Prof. Dr. H. Deuel (ETH), Dr. W. Buser (Bern), Dr. G. Brunisholz (Lausanne) und Dr. H. Hoek (Basel).

Neue Mitglieder

Müller Marcel, dipl. Ing.-Chem., Häringstraße 15, Zürich 1
Peterli Jean-Jacques, dipl. Ing.-Chem., Glattbachstraße 74, Zürich 7/44
Provini Aurèle, dipl. Ing.-Chem., Bucheggstraße 155, Zürich 6/57
Schmidli Benjamin, dipl. Chem., Freiburgstraße 68, 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

ETH Zürich

Institut für Kalorische Apparate und Kältetechnik

Vortrag vom 11. Mai 1954

W. Barth (Karlsruhe), *Die Anwendung strömungstechnischer Erkenntnisse zur Lösung von Aufgaben auf dem Gebiete der Verfahrenstechnik*

Der Verfahrenstechnik kommt in der Chemie eine immer wachsende Bedeutung zu. Ein Gebiet, auf welchem sich viele Probleme mit ihrer Hilfe lösen lassen, ist dasjenige der Strömungstechnik. Die in ihren Anfängen auf die letzte Jahrhundertwende zurückgehende Strömungslehre hat ihre Bedeutung nicht nur auf dem Gebiete der Aerodynamik, sondern in neuerer Zeit auch auf jenem der Förderung von Stoffen und der Trennung von Stoffgemischen, wobei sie als physikalische Methode neben Methoden chemischer Natur tritt.

Wenn die Verfahrenstechnik mittels Laboratoriumsversuchen die Unterlagen zu technischen Verfahren liefern soll, so stellt sich vorerst die Frage der Ähnlichkeitsbedingungen. Für diese existieren verschiedene Formeln, so diejenige der geometrischen Ähnlichkeitsbedingung, ferner die Formeln von Reynolds und von Fould. Die Verhältnisse sind infolge der großen Zahl von Variablen meistens kompliziert. Wenn bestimmte Bedingungen, wie Gutbeladung oder Gutwiderstand, gegeben sind, kann man nicht mehr über alle anderen frei verfügen. Gewisse Faktoren, wie z. B. die Reibung zwischen Material und Wandung, müssen aus praktischen Gründen oft vernachlässigt werden. Als Beispiel einer sehr geringen Gutbeladung ist die Rauchgasentstaubung in einem Zyklonabscheider zu erwähnen, wobei der Abscheidegrad um so besser wird, je höher die Geschwindigkeit ist und je gröber die Teilchen sind. Demgegenüber finden wir eine sehr starke Materialbeladung bei der pneumatischen Förderung, bei der Luft- und Gutgeschwindigkeit nicht proportional sind, sondern verschiedenen Gesetzen gehorchen.

Zur Bestimmung des Luftwiderstandes wurde ein besonderes, mit den erforderlichen Meßeinrichtungen versehenes Laboratoriumsgerät entwickelt. Darin wurde unter Verwendung von Glaskugeln oder von Carborund der Druckverlust in Abhängigkeit von der Materialkonzentration bestimmt. Der Widerstand zeigt sich dabei nicht als feste Größe, sondern hängt auch von einer allfälligen Entmischung des Materials ab.

Verfahrenstechnische Versuche wurden besonders im Hinblick auf zwei technische Prozesse durchgeführt: die Strömung durch Schüttgut und die Berieselung von Füllkörpersäulen. Beim ersteren Vorgang ist das Zwischenraumvolumen des Materials von Bedeutung. Man unterscheidet drei verschiedene Zustände: a) die ruhende Schicht, in welcher der Druckverlust stark ansteigt; b) die Wirbelschicht und c) die Schicht der schwebenden Teilchen, in welchen beiden der Druckverlust annähernd konstant bleibt. Für Füllkörpersäulen ist die Bestimmung der obern und der untern Grenzgeschwindigkeiten der Berieselung wichtig. Entsprechende Versuche erfolgten mit Berl-Körpern und mit Raschig-Ringen.

Sowohl bei festen Stoffen wie bei Flüssigkeiten tritt bei starker Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit eine Drucksteigerung ein; man gelangt dabei in den Zustand der pneumatischen Förderung, wobei der Druckverlust wieder zurückgeht. Die pneumatische Förderung ist nur wirtschaftlich, wenn die Geschwindigkeit möglichst nahe bei der sogenannten Stopfgrenze liegt. In der Theorie des pneumatischen Fördervorganges sind zwei verschiedene Annahmen zu unterscheiden, je nachdem die Teilchen im Luftstrom gleichmäßig verteilt oder darin zu Klumpen und Strähnen zusammengeballt sind. Die Verhältnisse wurden insbesondere anhand der Förderung von Weizenkörnern studiert und dabei der Druckverlust in horizontalen Leitungen durch Kurven dargestellt.

A. Bieler

Technisch-chemisches Institut

zugleich Veranstaltung der Robert-Gnehm-Stiftung

Vortrag vom 31. Mai 1954

E. L. Piret (Minneapolis, USA), *Crushing Operations*

Die Zerkleinerung von Stoffen ist unter den Einheitsoperationen lange Zeit vernachlässigt worden; ihre Behandlung beruhte fast nur auf empirischer Grundlage und beschränkte sich in der Regel auf die Kenntnis der wichtigsten zur Verwendung kommenden Maschinentypen. Eine Vervollkommnung der Maschinen setzte die Schaffung gewisser theoretischer Grundlagen voraus, die Gegenstand neuerer Untersuchungen sind.

Wenn als Effekt des Zerkleinerns die Zunahme der Oberfläche eines Stoffes betrachtet wird, so benötigt man vor allem eine einfache Methode zur Oberflächenmessung. Eine solche wurde in der sogenannten Permeabilitätsmethode gefunden, welche gestattet, auf einfache Weise aus dem Druckabfall eines durch eine Schicht strömenden Gases die Oberfläche des betreffenden Stoffes zu berechnen. Ein weiteres Problem besteht in der Siebanalyse des zerkleinerten Stoffes und in der theoretischen Auswertung und Darstellung der Resultate. Von wirtschaftlicher Bedeutung ist die Frage des Energiebedarfes bei Zerkleinerungsvorgängen, wobei die benötigte Energie in Beziehung zur Oberflächenvergrößerung des Stoffes gesetzt werden muß.

Außer mit Kalk, Quarz und anderen gebräuchlichen Materialien wurden spezielle Versuche mit Natriumchloridkristallen durchgeführt. Die beim Zerkleinern auftretenden Veränderungen ließen sich mit Hilfe von Röntgenaufnahmen verfolgen, wobei plastische Deformationen festgestellt wurden. Die ganzen Ausführungen zeigten, daß die Zerkleinerung als Einheitsoperation nicht nur mechanische Probleme aufwirft, sondern auch mannigfache chemische Aspekte ergibt.

Vortrag vom 1. Juni 1954

E. L. Piret, *Application of Reaction Kinetics to the Design of Industrial Chemical Reactors*

Die Berechnung von Reaktionsbehältern für kontinuierliche Verfahren ist ein technisch wichtiges Problem, von dessen richtiger Lösung die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens abhängt. Man hat hiefür in der Reaktionskinetik ein gutes Hilfsmittel gefunden und Methoden ausgearbeitet, welche die Durchführung solcher Berechnungen auf mathematischem und graphischem Wege gestatten. Die anzuwendenden Gleichungen, wie jene von Eldridge, hängen von der Ordnung der Reaktion ab; ferner wird die Kenntnis der Konzentrationen, der Volumina und der Geschwindigkeitskonstanten vorausgesetzt. Experimentelle Grundlagen hiefür liefern Laboratoriumsversuche oder Operationen im Chargenbetrieb. Die Berechnungen ergeben die Anzahl der für den kontinuierlichen Betrieb erforderlichen Reaktionsbehälter. Es sind auch die verschiedenen Möglichkeiten der Anordnung zu berücksichtigen, je nachdem, ob diese horizontal oder vertikal vorgesehen ist oder ob im Gleichstrom oder im Gegenstrom gearbeitet werden soll. Berechnungsbeispiele wurden anhand der kontinuierlichen Durchführung von Gärungsverfahren für Fruchtsäfte gezeigt, wofür der Chargenbetrieb die notwendigen Daten lieferte.

A. Bieler

Institut für organisch-chemische Technologie

Vortrag vom 8. Juli 1954

H. ERDTMAN (Stockholm), *Chemie und Stammesgeschichte der Nadelhölzer*

Die Chemie des Holzes ist in Schweden aus naheliegenden Gründen zu einem wichtigen Gebiet der Naturproduktenforschung geworden. Ein Zweig davon ist die als *Taxonomie* bezeichnete biologische Systematik, welche die Einteilung der Arten und ihren Zusammenhang mit dem Vorkommen gewisser Naturstoffe behandelt. Als Objekte für solche Untersuchungen haben sich die Koniferen mit ihren relativ wenigen Arten als besonders geeignet erwiesen. Aus ihrem Kernholz wurde eine große Zahl von Verbindungen isoliert und deren Konstitution ermittelt. Es handelt sich dabei zum Teil um giftige Stoffe, wie z. B. die sich vom Pinen ableitenden Pinosylvinphenole, deren Aufgabe im Schutze des Holzes gegen Fäulnispilze besteht. Die einzelnen Koniferenarten können somit nicht nur vom botanischen, sondern auch vom chemischen Standpunkt aus charakterisiert werden. Der Referent faßte die Ergebnisse seiner Forschungen in einem Stammbaum zusammen, aus welchem ersichtlich ist, wie sich aus der Ur-Konifere des Präkarbons die verschiedenen Arten mit den für sie typischen Stoffen herausgebildet haben. A. BIELER

Universität Zürich

Chemisches Institut

Vortrag vom 6. Juli 1954

B. BLASER (Düsseldorf), *Neuere technologische Entwicklungen in der Fettchemie*

Der Referent, wissenschaftlicher Leiter der Firma Henkel in Düsseldorf und Dozent an der Universität Bonn, behandelte eine Auswahl aktueller Probleme der Fettchemie. Ausgehend von der Tatsache, daß die Verteilung der Fettsäuren in Naturprodukten artbedingt ist und nicht wesentlich korrigiert werden kann, ergibt sich die Notwendigkeit ihrer Trennung oder Anreicherung. Die Kristallisation bietet technische Schwierigkeiten, hat aber Bedeutung für die Trennung gesättigter von ungesättigten Säuren. Für die Kristallisation aus Lösungsmitteln und die Extraktion sind neuere Verfahren entwickelt worden, die auf der Verwendung von wasserhaltigem Methanol, Furfurol oder flüssigem Propan (Solexol-Prozeß) beruhen. Bei der vielfach angewandten Härtung ist Rücksicht auf Umlagerungen von der cis- zur trans-Konfiguration und auf Isomerisierungen infolge Wanderung der Doppelbindungen zu nehmen. – Von großer Bedeutung sind die Fettspaltungsverfahren, für die man immer mehr eine kontinuierliche Arbeitsweise anstrebt. Besondere Aufmerksamkeit wird auch den Destillationsverfahren für Fettsäuren geschenkt, da für Weichmacher, Seifen usw. bestimmte Fraktionen verlangt werden. – Im zweiten Teil des Vortrages wurden die Bestrebungen zur Nutzbarmachung der Fette für die Gewinnung chemischer Zwischenprodukte besprochen. Neben der Herstellung von Fettalkoholen für Waschmittel befindet sich nun auch die Gewinnung von aliphatischen Aminen auf dem Wege über die Säurenitrile im Stadium der technischen Auswertung. Die für die Kunststoffindustrie wichtigen Dicarbonsäuren sucht man durch oxydative Spaltung ungesättigter Fettsäuren, speziell von Ricinolsäure, herzustellen. Ungesättigte Fettsäuren und ihre Ester werden ferner mittels Epoxydierung weiter verarbeitet. Im Gegensatz zur Verarbeitung von Fettsäuren auf chemische Produkte hat die in Kriegszeiten ausgearbeitete Synthese von Fetten aus Kohlenwasserstoffen für die Herstellung von Speisefetten keine wesentlichen Erfolge aufzuweisen. Die Ursachen hiefür liegen einerseits in der Bildung der schädlichen verzweigten Fettsäuren, andererseits in der gegenüber natürlichen Fetten ganz anders gearteten Verteilung der Fettsäuren nach ihrer Molekülgröße. A. BIELER

Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 12. Mai 1954

zugleich Veranstaltung der ROBERT-GNEHM-Stiftung

J. READ (St. Andrews, Schottland), *Alchemy and Alchemists*

Der Referent, seinerzeit ein Schüler WERNERS in Zürich, ist als Verfasser einiger Werke über Alchimie bekannt. Sein Vortrag gab anhand zahlreicher ausgewählter Lichtbilder eine Übersicht über Wesen, Ursprung, Symbole und Theorien der Alchimie wie auch über einige ihrer typischen Vertreter.

Die Alchimie beschränkt sich nicht, wie vielfach angenommen wird, auf die Lehre von der Umwandlung gewisser Metalle in Edelmetalle. Sie bedeutet auch mehr als eine Chemie des Mittelalters und wird heute als philosophisches System betrachtet, das in die Geheimnisse der Schöpfung und des Lebens einzudringen versuchte. Sie stand in engen Beziehungen zur Astrologie, Mystik und Theosophie; neuere Forschungen suchen auch ihren Zusammenhang mit Religion und Psychologie näher zu ergründen.

Der fundamentale Gedanke der Alchimie besteht darin, daß alle Stoffe eines Ursprunges sind und sich durch Umwandlungen gebildet haben. Bleibend ist allein die Seele; sie manifestiert sich in den äußeren, wandelbaren und vergänglichen Formen. Diese Grundlage beruht auf zwei Voraussetzungen: erstens der Einheit der Materie und zweitens der Existenz eines die Umwandlungen bewirkenden Agens, das als Stein der Weisen oder, auf den menschlichen Körper übertragen, als Lebenselixier bezeichnet wird.

Über den Ursprung der Alchimie ist nichts Genaueres bekannt. Die Alchimisten selber betrachteten als ihren Patron den HERMES TRISMEGISTOS, das griechische Ebenbild des ägyptischen THOT, von dem die sogenannten Hermetischen Schriften stammen sollen. Außer nach Ägypten weisen Spuren der Alchimie auch nach Chaldäa, Indien und China. Es darf wohl angenommen werden, daß die alchimistischen Kenntnisse der orientalischen Völker von den Griechen übernommen wurden. Von diesen gingen sie an den Islam über und gelangten so über Spanien nach Westeuropa.

Die theoretische Grundlage der Alchimie als Wissenschaft beruht auf den vier Elementen und den vier Grundeigenschaften, welche in dem bekannten, aus zwei Quadraten bestehenden Diagramm dargestellt werden. Diese auf Zusammenhängen und Gegensätzen zwischen den Elementen und Eigenschaften beruhende Theorie hat sich sehr lange gehalten, bis sie im 9. Jahrhundert von den arabischen Alchimisten zur Schwefel-Quecksilber-Theorie weiterentwickelt worden ist. Schwefel als das brennbare und Quecksilber als das metallische und flüssige Prinzip sollten in reinem Zustande Gold ergeben. Kleine Mengen des Steins der Weisen mußten zur Herstellung großer Mengen Goldes genügen, welche Anschauung man wohl als die erste Theorie des Katalysators betrachten darf. Für die als männlich und weiblich angenommenen Prinzipien des Schwefels und des Quecksilbers gab es zahlreiche der klassischen Mythologie und der Bibel entnommene Symbole, wie Osiris und Isis, Adam und Eva, Sonne und Mond usw. Alchimistische Motive sind in der mittelalterlichen Kunst weit verbreitet; davon zeugen unter anderen Werke von DÜRER, CRANACH und GIORGIONE.

Die hauptsächlich auf der Umwandlung der Metalle basierende Alchimie des späteren Mittelalters neigte sich ihrem Ende zu, als PARACELSUS sie der Medizin nutzbar zu machen und mineralische Stoffe als Heilmittel anzuwenden suchte. Er leitete damit die Periode der Iatrochemie ein. Das eigentliche Ende der Alchimie wird im Erscheinen des *Sceptical Chymist* von ROBERT BOYLE Anno 1661 erblickt. Es dauerte immerhin noch über ein Jahrhundert, bis auf dem Wege über die Phlogiston-Theorie die Ära der modernen Chemie eingeleitet wurde.

Als typische Alchimisten wäre eine lange Reihe von Namen zu erwähnen, die von den Scharlatanen und Goldmachern bis zu den scholastischen Philosophen und religiösen Mystikern reicht. Die ersteren standen meist im Dienste von Fürsten, wie z. B. DAMIAN, der Goldmacher eines schottischen Königs. Als ernsthafte und forschende Alchimisten sind AGRICOLA und GLAUBER zu betrachten, während die philosophische Richtung durch ROGER BACON und ALBERTUS MAGNUS repräsentiert wird.

Die Alchimie äußerte sich auch in musikalischen Werken, wie am Schlusse des Vortrages anhand einiger Wiedergaben demonstriert wurde. So schrieb und komponierte MICHAEL MAYER, der Alchimist Kaiser Rudolfs II., die *Atalanta Fugiens*, eine Sammlung von lateinischen Epigrammen, die mit Musiknoten versehen und mit zahlreichen Kupferstichen geschmückt sind. Ein typisches dieser Epigramme, die in neuester Zeit von Mitgliedern des Universitätschores von St. Andrews wieder gesungen wurden, beginnt mit den Worten:

Si quod agens fuerit naturae, mittit in orbem
Vires atque suas multiplicare cupit ... A. BIELER

Sitzung vom 19. Mai 1954

R. N. JONES (Toronto), *Infrared Spectra of Complex Molecules*

Einleitend gab der Vortragende, welcher durch seine Arbeiten, hauptsächlich über Anwendungen der Infrarotspektroskopie auf die Steroidchemie berühmt geworden ist, eine Erklärung zur Tatsache, warum sich seine Arbeiten und auch sein heutiger Vortrag speziell auch mit Steroiden beschäftigen. Es rühre dies daher, daß er als Schüler von Sir HEILBRON schon früh mit der Steroidchemie in Berührung gekommen sei und daß heute die Infrarotspektren von mehr als zweitausend Vertretern dieser wichtigen organischen Stoffklasse bekannt sind.

Am Beispiel der 6-μ-Absorptionsbande der Carbonylgruppe demonstrierte Dr. JONES die mannigfachen Einflüsse der eine solche Gruppe umgebenden Atomgruppen einer Molekel auf Frequenz und Intensität dieser Absorptionsbande. Es sind gerade diese Effekte – Konjugation mit ungesättigten Gruppen, Wasserstoffbrücken, Ringspannung, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen u. a. m. –, welche feinere Unterschiede zu diagnostischen Zwecken nutzbar zu machen erlauben. Eine Erscheinung in den Infrarotspektren komplizierterer Molekeln, welche der Vortragende in die Worte kleidete: «It is astonishing how simple the spectrum (of a complex molecule) is», kommt hierbei zu Hilfe und erlaubt eine vermehrte Benützung der «fingerprint»-Region der IR-Spektren zur Gewinnung von Informationen über die Struktur einer Molekel. So kann beispielsweise die Fingerprint-Region von komplizierten sauerstoff-substituierten Steroiden oft linear aus den Spektren der einfach substituierten Derivate mit guter Genauigkeit zusammengesetzt werden; eine Beobachtung, welche für die Anwendung der Infrarotspektroskopie weiteste Perspektiven zu eröffnen scheint. Dr. JONES führt diese Zusammensetzbarkeit darauf zurück, daß in derartigen Derivaten nur die nähere Umgebung der sauerstoffhaltigen Substituenten (hauptsächlich von Carbonyl- oder Hydroxyl-Gruppen) starke Absorptionsbanden liefere, während das Kohlenwasserstoffgerüst komplexer Molekeln nur zu recht schwachen Absorptionen führt.

Der Vortrag von Dr. JONES umfaßte noch weitere diagnostisch interessante Korrelationen von Atomgruppen mit bestimmten Absorptionsbanden, wie z. B. den Nachweis von CH_2-Gruppen neben CO-Gruppen und C=C-Bindungen, oder die Additivität der integrierten Intensität der CH_2-Bande bei ca. 6,8 μ in geraden Kohlenstoffketten u. a. m. Alle diese Korrelationen zwischen Infrarotspektren und Molekelstruktur sind von größter praktischer Bedeutung. Nach Ansicht des Vortragenden wird in Zukunft die Entwicklung der Ramanspektroskopie diese Bedeutung noch erhöhen, und es wäre wünschenswert, wenn die Entwicklung der Ramantechnik beschleunigt würde. H. H. GÜNTHARD

Sitzung vom 2. Juni 1954

W. F. LIBBY (Chicago), *The Hot Atom Chemistry of Radiocarbon* ^{14}C

Der Referent und seine Mitarbeiter befassen sich am «Institut of Nuclear Studies» der Universität Chicago mit Untersuchungen über die in der Natur vorkommenden radioaktiven Elemente, vor allem mit dem Kohlenstoff ^{14}C und neuerdings auch mit dem als Tritium bezeichneten Wasserstoffisotop ^3H.

Durch Einwirkung kosmischer Strahlen auf Stickstoff ^{14}N entsteht in den obersten Atmosphärenschichten der radioaktive Kohlenstoff ^{14}C, welcher durch den Kohlendioxydstoffwechsel auf die pflanzliche und tierische Materie in Atmosphäre, Biosphäre und im Ozean übertragen wird. Untersuchungen, die sich auf alle Erdteile erstreckten, haben einen annähernd konstanten Gehalt von Hölzern an ^{14}C ergeben. Die Radioaktivität wurde nach besonders hiefür ausgearbeiteten Methoden mit Hilfe eines «screen wall counter» gemessen, und die Halbwertzeit wurde mit ungefähr 5600 Jahren ermittelt.

Die damit erzielten Erkenntnisse führten zur Ausarbeitung einer interessanten Methode für die Altersbestimmung organischer Stoffe, wie Holz und Kohle, oder von Kalkablagerungen. Es wird dabei vorausgesetzt, daß ^{14}C nur während der Zeit des organischen Lebens in das Holz aufgenommen wird, während durch seinen Zerfall die Radioaktivität im toten Material ständig geringer wird. Messungen an Holzproben bekannten Alters, von denen die ältesten aus Pharaonengräbern (etwa 2650 v. Chr.), jüngere von Bäumen, z. B. *Sequoia gigantea*, stammen, bestätigten diese Annahme. Es konnte nun eine Kurve konstruiert werden, mit deren Hilfe die Altersbestimmung auf beliebige kohlenstoffhaltige Materialien ausgedehnt werden kann. Die Bestimmungen beschränken sich nicht auf das historische Zeitalter von etwa 4600 Jahren, sondern erstrecken sich auch in prähistorische Zeiten. Erst bei einem Alter von etwa 25000–35000 Jahren wird die Aktivität so gering, daß die Meßmethode nicht mehr anwendbar ist. Sehr alte Kohlenstoffvorkommen, so Anthrazit, zeigen praktisch keine Radioaktivität mehr.

Die in voller Entwicklung sich befindliche Methode der Altersbestimmung auf Grund des Gehaltes an radioaktivem Kohlenstoff wird noch zahlreiche weitere praktische Anwendungen finden. Sie ist nicht nur für die Biologie, Anthropologie und Geologie von Bedeutung, sondern dürfte auch der Archäologie wertvolle Dienste leisten. A. BIELER

Sitzung vom 30. Juni 1954

C. DUFRAISSE (Paris), *Les rubrènes*

Die vom Referenten entdeckte und von ihm und seinen Mitarbeitern weiterentwickelte Kondensation von zwei Molekülen eines Triarylpropargylesters führt zu polyzyklischen Kohlenwasserstoffen. Die Aufklärung ihrer Konstitution wies unter zahlreichen Möglichkeiten auf tetrasubstituierte Naphtacene hin, die nach dem Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{28}$, dem 5,6,11,12-Tetraphenylnaphtacen, als *Rubrene* bezeichnet werden. Durch Verwendung verschiedener Ausgangsstoffe gelangt man zu einer großen Zahl von Verbindungen, deren Synthesen unter dem Begriff der «*rubrénisation*» zusammengefaßt werden. Dieses Spezialgebiet der organischen Synthese bietet, wie der Referent demonstrierte, auch besonderes Interesse wegen den Zusammenhängen mit bestimmten Farbstoffklassen und ferner mit einigen Antibiotika, wie dem Aureomycin und dem Terramycin. A. BIELER

Sitzung vom 14. Juli 1954

G. von Hevesy (Stockholm), *Eisenstoffwechsel im tierischen Organismus*

Über das Arbeitsgebiet des Referenten (die Anwendung von radioaktiven Isotopen zur Erforschung von Vorgängen im Tierkörper) sind wir bereits durch einen früheren Zürcher Vortrag und einen in dieser Zeitschrift veröffentlichten Vortrag anläßlich der Tagung 1952 der Nobelpreisträger in Lindau orientiert worden[1]. Nach eingehenden Untersuchungen mit verschiedenen radioaktiven Isotopen, so dem Phosphor ^{32}P, dem Kohlenstoff ^{14}C und dem Kalium ^{42}K, hat sich der Forscher nun auch mit dem radioaktiven Eisen befaßt. Von den Isotopen des Eisens hat ^{55}Fe eine Halbwertzeit von drei Jahren, ^{59}Fe hingegen eine solche von 46 Tagen, womit dieses leicht meßbar und für die Verwendung bei biologischen Versuchen sehr geeignet ist. – Das Eisen ist im Körper immer als Protein vorhanden. Es ist daher möglich, radioaktives Eisen zum Markieren der roten Blutkörperchen zu verwenden. Der Eisenstoffwechsel und die Verteilung des Eisens im Organismus können somit durch Messungen verfolgt werden. Im Eisenstoffwechsel zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen männlichen und weiblichen Organismen; ferner werden bei pathologischen Zuständen gegenüber dem Normalzustand starke Abweichungen nach oben oder unten festgestellt. Aus dem reichen, vom Vortragenden dargebotenen Stoff sind besonders neuere, noch im Gang befindliche Untersuchungen über die Wirkung von Bestrahlungen auf Tiere und über den Eisenstoffwechsel bei anämischen Erkrankungen zu erwähnen. A. Bieler

[1] Chimia *3*, 221 (1949), *6*, 201 (1952).

Vereinigung Ehemaliger Chemiestudierender an der ETH

Semesterversammlung vom 26. Juni 1954

Die Vereinigung folgte einer Einladung der Metallwerke Selve & Co. in Thun. Die Besichtigungen begannen in dem neuerbauten Werk Uetendorf, wo vor allem die Walzanlagen untergebracht sind, und wurden in Thun mit einem Gang durch die dortigen Anlagen und die physikalischen und chemischen Laboratorien fortgesetzt. Mittags fanden sich die Teilnehmer auf Niesen-Kulm ein und hielten daselbst die Semesterversammlung ab, welche die statutarischen Traktanden behandelte. A. Bieler

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Organic Chemistry. Von R.C. Fuson und H.R. Snyder. 2. Auflage. VIII + 544 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 6.50. – Es sind in letzterer Zeit mehrere bekannte Lehrbücher der organischen Chemie in neuer Auflage erschienen. Jedes trägt sein besonderes Gepräge, das ihm von der mit den Unterrichtsjahren stets wachsenden Lehrerfahrung des Verfassers oder von dessen besonderer Zielsetzung gegeben wird. Die einen erstreben eine formelle Vollkommenheit und eine sehr ausgedehnte Auskunftgebung, sind entsprechend umfangreich und für den Anfänger meistens zu schwierig. Andere wollen gerade für den Anfänger eine möglichst zweckmäßige Einführung sein, die später durch andere Bücher zu ergänzen ist. Das vorliegende Lehrbuch von Fuson und Snyder gehört diesem zweiten Typ an. Im ersten Drittel des Buches wird der Student in prägnanter Weise klar und rasch in das Wesen der Reaktionsfähigkeit der wichtigsten funktionellen Gruppen eingeführt; alle Beschreibungen und Einzelheiten, die hiezu nicht strikte notwendig sind, werden weggelassen. Die Verfasser legen besonderen Wert darauf, zu erklären, wie die Molekel reagieren, und die Rolle zu zeigen, die die funktionelle Gruppe als Sitz der Reaktionsfähigkeit des Molekels spielt. Wie jedes neu erscheinende Lehrbuch der organischen Chemie, führt auch dieses moderne elektronische Erklärungen und Formulierungen auf, wie dies heute nicht mehr anders denkbar ist. Man läuft allerdings die Gefahr, auch solche Formulierungen hineinzubringen, die noch zu stark Gegenstand der Diskussion sind und deswegen nur unter Erwähnung ihrer hypothetischen Natur oder, in Anbetracht des einführenden Charakters eines solchen Werkes, besser nicht erwähnt werden. – Nach der klaren Einführung des ersten Teils ist nun der Student gut vorbereitet, um die folgenden ausgewählten Kapitel zu lesen. Im Anschluß an jedes Kapitel wird auf interessante Zusammenfassungen aus der neueren Literatur hingewiesen; am Schluß des Buches werden eine Reihe von Fragen angegeben, an welchen sich jeder prüfen kann, wieviel aus dem Buch ihm eigen geworden ist. E. Giovannini

Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). 4. Auflage. Band VII: Sauerstoffverbindungen, Teil 1: *Aldehyde*. Von Otto Bayer. Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1954. Gebunden DM 82.–. – Aldehyde stellen infolge ihrer Reaktionsfreudigkeit und ihrer mannigfaltigen Umsetzungsmöglichkeiten wichtigste Zwischenprodukte bei wissenschaftlichen und technischen organischen Synthesen dar. Das reaktive Verhalten der Aldehydgruppe wird gewöhnlich viel stärker von der Konstitution der Gesamtmolekel bestimmt, als es bei anderen funktionellen Gruppen der Fall ist. Dies bedingt, daß die Methoden zur Gewinnung von Aldehyden spezifischer und differenzierter sind als diejenigen z. B. für Ketone, Carbonsäuren usf. Eine Aldehydsynthese ist – etwas übertrieben ausgedrückt – eine chemische Maßarbeit, und infolgedessen gibt es für die verschiedenen Aldehyde auch eine große Zahl verschiedener Herstellungsverfahren mit meistens nur beschränktem Anwendungsbereich. Da, zumindest in deutscher Sprache, keine moderne gesamthafte Behandlung des Gebiets vorlag, war es bisher für den Synthetiker nicht leicht, gerade das geeignete Darstellungsverfahren zu wählen oder in der Literatur überhaupt aufzufinden. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß bereits der dritte Band des neuen «Houben-Weyl» den Aldehyden gewidmet worden ist. – Den größten Teil des Buches (etwa 400 Seiten) nehmen die präparativen Herstellungsverfahren ein, die sehr übersichtlich und streng systematisch angeordnet sind. So sind, um nur ein Beispiel herauszugreifen, die «Methoden für die direkte Einführung der Aldehydgruppe» in folgende Unterkapitel gegliedert: Einführung der Aldehydgruppe in Aromaten, in reaktionsfähige Kohlenstoff-Wasserstoff-Gruppierungen, in Olefine, Einführung der Aldehydgruppe durch Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit Ameisensäurederivaten und Umwandlung von Carbonylverbindungen in nächsthöhere Aldehyde. Stets werden bei den einzelnen Verfahren der Anwendungsbereich abgesteckt und mögliche Nebenreaktionen diskutiert; im übrigen ist der Text so ausführlich gehalten, daß sich in den meisten Fällen ein Aufsuchen der Originalliteratur erübrigt. Diese, sowohl die wissenschaftliche wie die Patentliteratur, ist in einer eindrucksvollen Vollständigkeit bis tief in das Jahr 1953 hinein berücksichtigt worden. Manche dort angegebene Verfahren wurden zudem experimentell überprüft und verbessert. Auch viel bisher nicht publiziertes Material aus den Laboratorien der ehemaligen I.G. Farben wurde verwendet. Der zweite Teil des Buches behandelt die funktionellen Derivate der Aldehyde (Acetate, Oxime, Cyanhydrine usw.), besonders auch im Hinblick auf ihre Reinigung bzw. Regenerierung sowie die Eliminierung und Reduktion der Aldehydgruppe. – Das Buch ist anschaulich und in einem flüssigen Text abgefaßt. Es schließt mit einem Autoren- und Sachregister. Der bekannte Autor, Professor Otto Bayer, hat mit dieser souveränen Behandlung eines wichtigen präparativen Gebietes ein ganz vortreffliches Werk geschaffen, das für den synthetischen Chemiker nicht nur von größtem praktischen Nutzen sein wird, sondern ihm auch viele Anregungen zu geben vermag. Der Verlag hat den Band dem Inhalt adäquat ausgestattet. H. Schmid

Name Reactions in Organic Chemistry. Von A.R. Surrey. VIII + 192 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 4.00. – Der alte Brauch, chemische Reaktionen nach ihrem Entdecker zu benennen (z. B. «Hofmannscher Abbau»), hat in den letzten Jahren vor allem in der angelsächsischen Literatur eine Belebung erfahren, so daß der Nichtspezialist häufig große Mühe hat, die Bedeutung eines Reaktionsnamens herauszufinden. Mit der Ausbreitung solcher Begriffe verliert der Chemiker außerdem das Bewußtsein dafür, daß er mit Eigennamen operiert, wobei besonders der Laboratoriumsjargon merkwürdige Blüten treibt («der Grignard reagiert nicht»). Das vorliegende Büchlein will dem unschönen Teil dieser Entwick-

lung entgegenwirken, indem es 110 wichtige «name reactions» aus der präparativen organischen Chemie bespricht, alphabetisch nach Autorennamen geordnet. Jeder Besprechung geht eine kurze biographische Notiz voraus, die die Reaktion in den Zusammenhang der Arbeiten des betreffenden Autors stellt; anschließend wird auf 1–2 Seiten der Reaktionsverlauf geschildert und die Anwendung der Methode skizziert. Der Text ist leicht faßlich, lebendig und klar geschrieben, durch zahlreiche Formeln illustriert und mit Hinweisen auf Originalliteratur und zusammenfassende Artikel versehen; Druck und Ausstattung sind ansprechend. Das Buch dürfte sich vor allem für den Unterricht bewähren; darüber hinaus kann es im Rahmen seines begrenzten Umfanges («name reactions» aus der analytischen, theoretischen und technischen organischen Chemie wurden nicht berücksichtigt) auch als Nachschlagewerk für chemische Bibliotheken sehr empfohlen werden. H. Dahn

Vapor Pressure of Organic Compounds. Von T. E. Jordan. IX + 266 Seiten. 166 Tafeln. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 14.50. – Bei der Herstellung sowie auch bei sehr vielen Verwendungen organischer Substanzen spielt der Dampfdruck der Substanzen, sei es bei niedriger, sei es bei höherer Temperatur, eine mit der feiner werdenden Unterscheidung der Stoffe wachsende Rolle. Das vorliegende Werk verfolgt den einen Zweck, die vorhandenen Daten rasch und in übersichtlicher Weise zugänglich zu machen. Zu diesem Zwecke ist das Buch nach Substanzklassen in zehn Kapitel eingeteilt, wobei z. B. im ersten Kapitel die reinen Kohlenwasserstoffe, im zweiten die Halogenverbindungen, im dritten die Alkohole zusammengestellt sind usw. Jedes Kapitel besteht erstens aus einer Haupttabelle, in welcher die Substanzen nach der Zahl der in den Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffatome geordnet sind, mit Angaben über die Literatur, meistens mit Angaben der Dampfdruckformel und mit Hinweis auf den Ort, wo die Substanz in den auf die Haupttabelle folgenden Spezialtabellen zu finden ist. Die in jedem Kapitel auf die Haupttabelle folgenden Spezialtabellen bestehen in einem Abschnitt mit Zahlenangaben über die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Dampfdrucke und einem anschließenden Abschnitt mit Kurventafeln, in welchen die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks wiedergegeben ist. Auf Grund der übersichtlichen Einteilung und Darstellung sind die Daten leicht und sicher zu finden. Es ist kein Zweifel, daß die Zusammenstellung einem jeden, der Dampfdruckangaben benötigt, ausgezeichnete Dienste leistet und daher nachdrücklich empfohlen werden kann. W. Kuhn

Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Von L. Kofler und Adelheid Kofler. XI + 608 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden Fr. 40.25. – Die Kofler-Methoden sind längst zu einem Grundbegriff der organischen Chemie geworden. Die vorliegende dritte Auflage, von der Gattin und Mitarbeiterin des verstorbenen Autors betreut, trägt den neuen Titel *Thermo-Mikro-Methoden*, weil die Arbeitsweise auf dem Gebiet der Thermoanalyse besonders erfolgreich ist. Zahlreiche Erweiterungen erlauben, aus den bekannten Apparaten und Verfahren eine Fülle von Möglichkeiten herauszuholen zur Bestimmung von Schmelzpunkt, Eutektikum, Brechungsindex der Schmelze, Molekulargewicht, zur Reinheitsprüfung, Untersuchung von Stoffgemischen usw. Unter den neuen Geräten erschließen Hochtemperaturblock und Mikrokühltisch einen Temperaturbereich von –55° bis + 750°; beim Thermomikroskop sind Fuß und Träger dem Benutzer abgewandt, und der Tubus kann seitwärts ausgeschwenkt werden, wodurch das Aufsuchen der Einstellebene entfällt; auf der Kofler-Heizbank schmilzt die Substanz innert weniger Sekunden, und das Gerät ist bei normalen wie bei zersetzlichen Stoffen, aber auch zur Aufnahme von Schmelzdiagrammen und zur Sublimation von Nutzen. Ein interessantes Reinigungsverfahren ist die Adsorptionssublimation, wo die Dampfphase durch ein heizbares Rohr über ein Adsorptionsmittel auf einen Kühler sublimiert. Vier Fünftel der organischen Substanzen sind so sublimierbar. Der Analysengang für organische Stoffe erfaßt auch Flüssigkeiten durch feste Derivate, Mikrosiedepunkt, Brechungsindex, kritische Temperatur, Schmelzpunktsbestimmung am Kühltisch bis zu –55°. Stark erweitert ist das Kapitel über Mikrothermoanalyse, die tiefe Einblicke in den Aufbau organischer Mehrstoffsysteme gestattet. Viele Widersprüche des Schrifttums sind auf nicht erkannte Polymorphiefälle zurückzuführen. Neu und für die Benutzung der Identifizierungstabelle von Wert ist ein Kapitel über optische Kristallographie. Sorgfältig erprobte Übungsbeispiele und die auf etwa 1200 Substanzen angewachsene Tabelle zur Identifizierung der Verbindungen mittels physikalischer Daten bilden den Schluß des Buches. Die schönen Bildtafeln mit Apparaten, Kristallen, Schmelzen usw. sind leider an zwei Stellen mitten im Buche versteckt; sie sollten bei einer Neuauflage an den Anfang gestellt werden. Schwer aufzufinden sind auch die Schrifttumsverzeichnisse, die teils am Ende jedes Kapitels stehen, teils für mehrere Kapitel zusammengenommen sind. Vielleicht könnten die Stellen am Schnitt markiert werden. Ein zugänglicherer Platz ganz am Schluß des Buches wäre für das alphabetische Register wünschenswert; auch ist dieses für den Umfang des Werks etwas kurz. Dagegen erleichtert ein ausführliches Inhaltsverzeichnis die Übersicht, und guter Druck und gediegene Ausstattung machen die Arbeit angenehm. Somit ist den *Thermo-Mikro-Methoden* ihr Platz unter den Standardwerken der organisch-präparativen und -analytischen Chemie gesichert. Gertrud Bussmann

Anorganische Chemie. 8. Auflage. Von W. Klemm. Sammlung Göschen, Band 37. 177 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1954. Geheftet DM 2.40. – Das Büchlein bringt in gedrängter Form die wesentlichsten Tatsachen aus der anorganischen Chemie. Bei derartig kurzen Darstellungen stellt die Stoffauswahl und die Beschreibung auch der theoretischen Grundlagen ein besonderes Problem dar, das in vorliegendem Falle vom Autor in geschickter Weise gelöst wurde. W. Buser

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. Hauptredaktor: H. E. Pietsch. Verlag Chemie, Weinheim 1953. *Selen*, System Nr. 10, Teil A, Lieferung 3 (Schlußlieferung). IV + XVII + 184 Seiten. Kartoniert DM 111.–. – Die vorliegende Lieferung ist dem Selengleichrichter und dem Selenphotoelement gewidmet. Da die Erforschung der physikalischen Vorgänge in den Halbleitergleichrichtern die schnelle Entwicklung hochwertiger Selengleichrichter entscheidend beeinflußt hat, ist die Physik des Gleichrichters und Photoelements betont in den Vordergrund gestellt worden. Um der raschen Entwicklung der allerletzten Jahre Rechnung zu tragen, ist die Literatur dieses Teiles bis Ende 1952 berücksichtigt. W. Buser

Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe. Von W. Geilmann. 12 Seiten und 50 Tafeln. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 20.80. – Mit dem Atlas der Mikrophotographien ausgewählter anorganischer Fällungsreaktionen hat der Autor ein bereits in der zweiten Auflage vorliegendes wertvolles Hilfsmittel für die Mikroanalyse geschaffen. Die charakteristischen Kristallformen der analytischen Niederschläge sind in sehr guten Mikroaufnahmen festgehalten. Die Darstellung folgt der Gruppeneinteilung für die Kationen unter Einschluß der wichtigsten seltenen Faden und der Platinmetalle und umfaßt ferner die wichtigsten Anionenreaktionen. Dank einer geschickten Auswahl findet man leicht die spezifischen Fällungsverfahren für die einzelnen Ionen und die Niederschlagsformen, welche bei der Untersuchung von Gemischen aufzutreten pflegen. Die kristallographischen Daten und chemischen Arbeitsvorschriften sind kurz gehalten, um dem Werke den Charakter einer mikroanalytischen Tabelle zu verleihen. Für die einzelnen Reaktionen ist auf die störenden Fremdionen hingewiesen und die Erfassungsgrenzen in γ pro Tropfen sind ebenfalls angegeben. – Die sehr guten Mikrophotographien qualifizieren den Atlas zu einem ausgezeichneten Hilfsmittel für die qualitative anorganische Mikroanalyse. O. Gübeli

Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung. Von E. Eberius. 138 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 12.80. – In sehr anschaulicher Weise behandelt E. Eberius in der Monographie das als Karl-Fischer-Titration bekannte Wasserbestimmungsverfahren. Unter Berücksichtigung der bis 1952 erschienenen Literatur schildert der Autor für den Praktiker die Anwendungsmöglichkeiten des Karl-Fischer-Reagens in der anorganischen und organischen Analyse. Er gibt eine kurzgefaßte Vorschrift zur Herstellung des Reagens, erwähnt die Schwierigkeiten und die Möglichkeit der visuellen Maßanalyse bzw. photometrischen und potentiometrischen Titration. Anhand einer großen Zahl von Beispielen wird die Wasserbestimmung in verschiedenen Verbindungen und industriellen Produkten behandelt und die Ermittlung gewisser funktioneller Gruppen in der organischen Chemie erwähnt. Die klar und knapp verfaßte Monographie kann dem analytischen Chemiker bestens empfohlen werden. O. Gübeli

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von H. Ulich und W. Jost. 6. und 7. neu bearbeitete Auflage. XVI + 343 Seiten. Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1954. Gebunden DM 18.–. – Es war ein glücklicher Gedanke, Professor Ulichs *Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie* in einer überarbeiteten Neufassung den Studierenden wieder zugänglich zu machen. Dem Referenten ist keine

andere elementare Einführung in dieses Gebiet bekannt, welche dem Leser eine solche Fülle von Grundlagen, Begriffen und Einzeltatsachen auf so gedrängtem Raum zu übermitteln versteht. Vor allem zeichnen eine klare Linienführung im Aufbau, eine übersichtliche Anordnung des Stoffes und einprägsame Ableitungen und Beweise von Grundformeln dieses Buch gegenüber anderen ähnlichen Büchern aus. – Die Anordnung des Stoffes, wie sie bereits von ULICH den vorhergehenden Auflagen dieses erfolgreichen Lehrbuches zugrunde gelegt worden war, sowie ein großer Teil des Textes wurde vom jetzigen Herausgeber, Professor W. JOST, übernommen. Trotz teilweiser Umarbeitung und zahlreicher Zusätze blieb sowohl der Umfang des Werkes als auch die den einzelnen Hauptdisziplinen zugeordnete Seitenzahl unverändert: Ziemlich genau die Hälfte des Buches ist den stofflichen Zuständen und der Thermodynamik gewidmet, je 15% der Elektrochemie und der Kinetik und schließlich 20% der Lehre von den chemischen Kräften und dem Aufbau der Materie. – Eine der hauptsächlichsten Abänderungen relativ zur fünften Auflage besteht in einer ausführlicheren Behandlung der beiden Hauptsätze, wobei der Referent aber daran zweifelt, ob durch den vorliegenden Zusatz für den Anfänger eine wesentliche Klärung der Begriffe, gegenüber der Behandlung dieses Teils in den vorhergehenden Auflagen, erreicht wurde. Im Vorwort zur sechsten und siebenten Auflage betont Professor JOST, daß sich der Inhalt des letzten Kapitels (chemische Kräfte und Aufbau der Materie) nicht für eine knappe, leicht verständliche Darstellung eigne. Diese, in gewissem Sinne allerdings verständliche Voreingenommenheit findet dann auch in der etwas stiefmütterlichen Behandlung dieses Kapitels ihren Ausdruck, in dem die großen Fortschritte, die gerade auf diesem Gebiet der physikalischen Chemie im letzten Jahrzehnt gemacht worden sind, kaum einen Niederschlag gefunden haben. Die klassische, ihrem Charakter nach rein elektrostatische Betrachtungsweise dominiert auch dort, wo sich das Buch mit der quantenmechanischen Seite der Probleme auseinandersetzt. – Die hier vorgebrachte Kritik vermag keinesfalls die unzweifelhaften Qualitäten dieses Lehrbuchs zu schmälern. Es ist gewiß, daß die vorliegende Auflage den gleichen großen Erfolg wie ihre Vorgängerinnen erleben und daß sie für zahllose Leser den ersten gewinnbringenden Kontakt mit der physikalischen Chemie bedeuten wird. – Die Ausstattung und der Druck des Buches sind vorzüglich. E. HEILBRONNER

Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik. Von H. SALMANG. 3. Auflage. VII + 335 Seiten. Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 28.50. – Der Umstand, daß die zweite Auflage dieses Werkes (1952) schon innert einem Jahr vergriffen war, zeigt wohl am eindrücklichsten, wie sehr dies Buch dem Bedürfnis des deutschsprachigen Keramikers nach einem modern wissenschaftlich gehaltenen und doch einfach geschriebenen Lehrbuch entsprach. SALMANGS Buch bietet dem Studierenden wie auch dem Praktiker einen umfassenden Einblick in die Ergebnisse der neueren keramischen Forschung und deren Anwendung in der Technik, ohne dabei die Übersicht durch zu viele technische Einzelheiten zu beeinträchtigen. – Die neue Auflage ist teilweise vollständig umgearbeitet und berücksichtigt durchwegs den neuesten Stand der Forschung. Ausgehend vom strukturellen Aufbau der Silikatmineralе und Gläser enthält der erste Teil des Buches eine vorzügliche Darstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der keramischen Rohstoffe, insbesondere der verschiedenen Tonmineralе und deren Gemische, sowie ihr Verhalten beim Verformen, Trocknen und Brennen, also bei ihrer Verarbeitung zu den fertigen keramischen Werkstoffen. – In weiteren Abschnitten sind die modernen Untersuchungsmethoden der Keramik, wie etwa die thermische Differenzialanalyse, Dilatometermessung, Feinstrukturuntersuchung, organisch eingegliedert. Gestützt auf diese Grundlagen, behandelt das Buch sodann im speziellen Teil besonders ausführlich die feuerfesten Stoffe, wobei spezielles Gewicht auf die zahlreichen Prüfverfahren feuerfester Materialien gelegt wird. Eher summarisch wird das Gebiet der Bau- und Grobkeramik (Ziegel- und Backsteine) und der feinkeramischen Sinterprodukte (Steinzeug und Porzellan) besprochen, dazu aber auch auf keramische Spezialmassen, wie Oxydkeramik, Cordieritmassen, keramische Dielektrika, Halbleiter usw., kurz hingewiesen. – Literaturhinweise in großer Zahl, ein ausführliches Autoren- und Sachregister sowie zwei große, im Buchdeckel eingelegte Tabellen über die Eigenschaften der wichtigsten keramischen Produkte erleichtern die Übersicht über den behandelten Stoff. – An Einwänden sind einzig anzubringen: die gelegentliche Verwendung unklarer Ausdrücke (wie etwa «Differentialausdehnungskurve» statt einfach Ausdehnungskurve oder Wärmedehnungskurve usw.), dazu die oft zu wenig kritische Stellungnahme zur verarbeiteten Literatur, wie auch die Ergänzung einiger Abschnitte der speziellen Keramik wünschbar wäre, wie z. B. ein Hinweis auf die interessanten Mineralumwandlungen beim Brennen kalk- und eisenreicher Tonmassen usw. Als Ganzes gesehen bildet aber trotz alledem das Werk SALMANGS für den neuzeitlichen Keramiker ein vorzügliches Hilfsmittel und wird deshalb ohne Zweifel die ihm gebührende Anerkennung finden. P. ESENWEIN

Recent Progress in Hormone Research, Vol. 9. Herausgegeben von G. PINCUS. XI + 467 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 9.50. – Der vorliegende neunte Band der bekannten Reihe umfaßt die Referate und Diskussionsbeiträge einer vom Komitee der «Laurentian Hormone Conference» vor einigen Monaten in der «Worcester Foundation» veranstalteten Sondertagung über das Thema «Methoden zur Steroidbestimmung im Blut und im Urin». Die im angelsächsischen Sprachgebiet führenden Spezialisten geben in diesem Band eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Methodik zur Bestimmung des Progesterons und seiner Stoffwechselprodukte, der Östrogene, der neutralen Steroide mit und ohne Ketogruppe und der Corticosteroide. Ein weiteres Kapitel behandelt Stoffwechselversuche mit durch Einbau von Isotopen markierten Steroiden. Eine zusammenfassende allgemeine Diskussion schließt den wertvollen Band ab, der sowohl durch die Fülle und Zuverlässigkeit des darin enthaltenen Materials wie durch die Kompetenz und die an großer Erfahrung geschulte kritische Einstellung der Autoren jedem auf diesem Gebiet arbeitenden Chemiker unentbehrlich sein dürfte – nicht etwa zur gelegentlichen Lektüre, sondern als fester Bestandteil der Laborbibliothek. R. BORTH

Chemie und Technik der Vitamine. Von H. VOGEL. 3. Auflage, bearbeitet von H. KNOBLAUCH. II. Band: *Die wasserlöslichen Vitamine*, 2. Lieferung. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1953. DM 26.–. – Um eine Gewähr für die Berücksichtigung der neuesten Forschungsergebnisse zu bieten, entschlossen sich die Herausgeber seinerzeit, den zweiten Band ihres Werkes in Form von sechs Einzellieferungen erscheinen zu lassen. Die vorliegende zweite Lieferung umfaßt den abschließenden Teil über Vitamin B_2 und die Vitamine B_{12} (Cobalamine). Wie schon die erste Lieferung, welche das Vitamin B_1 und einen einführenden Teil über Vitamin B_2 enthält, erkennen ließ, bietet der Autor eine äußerst umfassende und sehr klare Darstellung der heutigen Kenntnisse über die Vitamine B_2 und B_{12}. Diese geht weit über das im Titel Versprochene hinaus, finden doch außer der Chemie und Technik auch die Geschichte, das Vorkommen, der Nachweis und die Bestimmung, die Pharmakologie und die Physiologie ihre gebührende Berücksichtigung. Den entscheidenden Kapiteln sind umfangreiche Übersichten der wissenschaftlichen und Patent-Literatur beigefügt. Die Bearbeitung beruht auf einer sehr gründlichen und kritischen Sichtung der zahlreichen Literaturangaben. Das Kapitel über die zurzeit sehr aktuellen Cobalamine darf als wertvolle, die neuesten Erkenntnisse berücksichtigende und verdienstvolle Übersicht bezeichnet werden. Sie bietet nicht nur dem technischen Chemiker, sondern auch dem medizinisch Orientierten Wertvolles. J. BÜCHI

Flüssig-Flüssig-Extraktion. Blattfolge im Dechema-Erfahrungsaustausch, bearbeitet von K. GROB. 57 Blätter. Dechema, Frankfurt am Main 1954. DM 22.80, für Dechema-Mitglieder DM 18.24. – Die Flüssig-Flüssig-Extraktion hat unter den Extraktionsverfahren in neuerer Zeit stets wachsende Bedeutung erlangt. Die vorliegende Blattfolge soll auf diesem Gebiet als Wegweiser für Entwurf, Berechnung und Betrieb von Extraktionsanlagen dienen. Einer Erläuterung der wichtigsten Begriffe und Verfahrensprinzipien folgt die Beschreibung der Extraktionsapparate, die unter den drei Begriffen der Extrakteure, Zentrifugen und Türme zusammengefaßt werden. Den Hauptteil des Werkes bestreiten die Berechnungsgrundlagen, deren Anwendung anhand von Rechenbeispielen erläutert wird. Ein Literaturverzeichnis und ein Stichwortregister ergänzen die Blattfolge, welcher entsprechend der Entwicklung des Extraktionsgebietes noch weitere Blätter beigefügt werden sollen. A. BIELER

The Collected Papers of Peter J. W. Debye. XXI + 700 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 9.50. – Das Buch enthält das Lebenswerk des Nobelpreisträgers Prof. Dr. PETER J. W. DEBYE. Mit der systematischen Zusammenstellung der hauptsächlichsten Arbeiten von DEBYE seit 1907 bis zum heutigen Tage wollten ihm seine Schüler und Freunde zu seinem siebzigsten Geburtstage den Dank abstatten für sein so überragendes Wirken als Wissenschaftler und Lehrer. Wenn daher auch der Inhalt des Buches in den verschiedensten Zeitschriften zugänglich ist, bedeutet doch deren Zusammenstellung ein wertvolles Werk. Die vielen Arbeiten über Streuung von Röntgenstrahlen, molekulare Dipol-

momente, elektrolytische Leitfähigkeit, Zerstreuung von Licht und die Theorie der spezifischen Wärme waren grundlegend und wegleitend auf diesen Gebieten. Die Zahl derer wird daher sicher groß sein, die gerne dieses Buch ihrer Bibliothek beifügen werden.

O. Huber

Grundlagen der Anstrichwissenschaft. Von A.V.Blom. 385 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel 1954. Gebunden Fr. 44.70, broschiert Fr. 40.55. – Im Band VIII (chemische Reihe) der «Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete der exakten Wissenschaften» behandelt der Verfasser die Herstellung, Anwendung und Prüfung der Anstrichfarben. Dieses früher mehr empirisch behandelte Gebiet ist immer mehr zur Wissenschaft geworden, eine Entwicklung, die vor allem durch die makromolekulare Chemie und die zunehmende Verwendung der Kunststoffe in der Anstrichtechnik gefördert worden ist. – Nach einigen grundlegenden Betrachtungen, von denen diejenigen über die morphologischen Gesichtspunkte, den Filmbildungsprozeß und die Plastizierung erwähnt seien, werden die natürlichen und die synthetischen Rohstoffe systematisch behandelt. Als Hauptgruppen der Naturstoffe sind die Harze und die trocknenden Öle zu betrachten, denen sich als weitere die Bitumen, die wasserlöslichen Naturstoffe sowie die Cellulose- und Kautschukderivate anschließen. Die synthetischen Rohstoffe gehören fast allen bekannten Kunststoffgruppen an, wie den Phenolharzen, Polyestern, Vinylharzen, stickstoffhaltigen Harzen; auch die Epoxyharze und die Polysiloxane werden berücksichtigt. Als weitere wichtige Rohstoffe finden die Pigmente hinsichtlich Theorie und Anwendung ihre Behandlung. – Eine eingehende Darstellung finden die physikalische und die chemische Filmbildung, deren Kenntnis wegen der Beschleunigung des Trockenvorganges sehr wichtig ist. In das Gebiet der Festigkeitslehre reichen die Ausführungen über die Deformationsmechanik der Filme. Nebst den mechanischen Einflüssen werden auch die Quellungsvorgänge und die Temperatureinflüsse berücksichtigt. Das abschließende Kapitel über Anwendung und Prüfung von Anstrichen gibt eine für den Praktiker wertvolle Übersicht über die Haltbarkeit der Anstriche, den Korrosionsschutz und die Untersuchungsmethoden, von denen die optischen im Vordergrunde stehen. Nicht vergessen sei der Epilog, in welchem der Verfasser versucht, sein Spezialgebiet zusammen mit den angrenzenden Gebieten in die Naturwissenschaften einzuordnen. – Die für jedes Kapitel gesondert zusammengestellten Literaturverzeichnisse erleichtern eine weitere Orientierung über bestimmte Spezialgebiete. Im ganzen Werk kommt zum Ausdruck, daß es von einem erfahrenen Fachmann und Kenner des Lackgebietes verfaßt worden ist. Die sorgfältige Auswahl des Stoffes, verbunden mit einer klaren Darstellung, machen es zu einem wertvollen Leitfaden für jeden Fachmann des Anstrichgebietes.

A. Bieler

Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe. Von K. Lindner. XXIV + 976 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart 1954. Gebunden DM 113.–. – Mit dem vorliegenden umfangreichen Werk wird eine Lücke im deutschsprachigen Schrifttum über Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe und deren Anwendung geschlossen. Während bisher nur anderssprachige Bücher einen neueren Überblick über den Chemismus dieses Gebietes boten, liegt nunmehr eine ausgezeichnete und umfassende Darstellung in deutscher Sprache vor. Das Buch stellt weit mehr dar als eine Neubearbeitung des 1929 letztmalig erschienenen Buches von W. Hering, *Die Öle und Fette in der Textilindustrie*, und wird nicht nur in der Textilindustrie, sondern auf allen Gebieten, in denen kapillaraktive Substanzen eingesetzt werden, von Interesse sein. – Das Buch gliedert sich in vier Teile und einen Anhang. Im ersten, gegen 300 Seiten umfassenden Teil werden die organischen Grundstoffe und Vorprodukte gründlich behandelt. Der zweite, ebenso umfangreiche Teil befaßt sich mit der Herstellung und den Eigenschaften der oberflächenaktiven Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe. Der dritte Teil hat die speziellen Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe und ihre Anwendung in der Textilveredlung und -wäscherei zum Inhalt, der vierte Teil die Analytik und Gebrauchswertbestimmung. Der Anhang über die wichtigsten Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe deutscher, österreichischer und schweizerischer Firmen ergänzt die Beschreibung der chemischen Zusammenhänge in glücklicher Weise für den praktischen Textilausrüster und Waschmittelchemiker. Das Buch enthält ein außerordentlich großes Tatsachenmaterial und gewinnt, in Verbindung mit dem ausführlichen Register, den Charakter eines Nachschlagewerkes auf diesem Gebiet. Eine klare und reichhaltige Wiedergabe von Formeln und Tabellen, zahlreiche Figuren und Diagramme sowie ein abwechslungsreich gestaltetes Druckbild fördern das Verständnis des Gebotenen. Man kann K. Lindner und seine Mitarbeiter (M. Kehren, K. Rohland, G. Rohdorf, A. von Secesser, H. Stüpel und O. Uhl) sowie den Verlag zu dieser Leistung nur beglückwünschen.

E. Jaag

Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie. Von A.F.Hollemann, 7. durchgesehene Auflage von L.Schuler. XIX + 171 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1954. Gebunden DM 7.20. – Das Büchlein gibt eine Zusammenstellung von grundlegenden Versuchen aus der organischen Chemie, die mit sehr einfachen apparativen Mitteln durchführbar sind. Es richtet sich in erster Linie an alle diejenigen, welchen die organische Chemie ein wichtiges Nebengebiet ist, aber auch der Chemiestudent kann am Anfang seiner organischen Arbeiten wertvolle Anregungen daraus erhalten.

H. Zwicky

Handbuch der Internationalen Kautschukindustrie. 416 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur GmbH., Zürich 1953. Gebunden. – Die Idee, ein Handbuch der Internationalen Kautschukindustrie zusammenzustellen, in welchem sämtliche Hersteller von Gummiwaren, von synthetischem Kautschuk und von andern den Kautschukfabrikanten interessierenden Produkten enthalten sind, ist ein sehr kühnes, aber auch sehr schwierig zu lösendes Unterfangen. Im vorliegenden Werk, welches betreffendend Ausstattung und Druck vorzüglich ist, sind diese Angaben innerhalb der verschiedenen Länder aller fünf Erdteile alphabetisch geordnet. Daß deshalb ein solches Werk nicht immer sehr zuverlässig sein kann, liegt auf der Hand. Unter Berücksichtigung dieser Umstände stellt das Buch ein ganz nützliches Nachschlagewerk dar.

R. Herzog

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12. Von R.E.Kirk und D.F.Othmer. XVI + 955 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 30.00, Subskriptionspreis $ 25.00.

Chemical Pathways of Metabolism, Vol. I. Von D.M.Greenberg. XI + 460 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 11.00.

Biological Applications of Freezing and Drying. Von R.J.C.Harris. XII + 415 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 10.00.

Histochemische Methoden. Von W.Lipp. Lieferung II. 24 Seiten. Verlag R.Oldenbourg, München 1954. Geheftet DM 6.–.

The Kinetic Basis of Molecular Biology. Von F.H.Johnson, H.Eyring und M.J.Polissar. IX + 874 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 15.00.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Schädlingsbekämpfung, Unkrautvertilgung

J.R.Geigy AG., Basel:

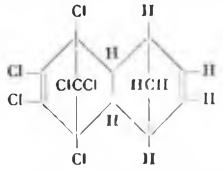
296582 (51). 2-n-Propyl-4-methylpyrimidyl-(6)-dimethylcarbamat. Durch Umsetzung von 2-n-Propyl-4-methyl-pyrimidon-(6) mit Phosgen zum Chlorameisensäureester des 2-n-Propyl-4-methyl-6-oxypyrimidins und Überführung des letzteren mit Dimethylamin in den entsprechenden Dimethylcarbaminsäureester. Insektizid.

295591 (51). 1,1-Di-(p-chlorphenyl)-2-äthoxy-äthanol, Smp. 58–59°C. Durch Umsetzung einer den Rest C_2H_5–O–CH_2–C–O– abgebenden Verbindung mit 2 Mol einer metallorganischen 4-Chlorphenylverbindung und Hydrolysierung der erhaltenen Verbindung. Insektizid.

294598 (51). Thiophosphorsäure-[2,4-dimethyl-pyrimidyl-(6)]-diäthylester. Durch Umsetzung von 2,4-Dimethyl-6-oxy-pyrimidin oder einem Salz desselben mit Diäthylthiophosphorsäurechlorid oder -bromid. Insektizid.

Arvey Corporation, Chicago:

295916 (P 50). β-Hexachlortetracyclododecadien der Formel



Durch Umsetzung von Cyclopentadien mit 1,2,3,4,7,7-Hexachlorbicyclo-(2,2,1)-2,5-heptadien. Insektizid.

Variapat AG., Basel:

294596 (50). Herstellung des schon bekannten, als Mottenschutzmittel verwendbaren wasserfreien Natriumsalzes des N-[2′-(4″-Chlor-2″-sulfophenoxy)-(1″)]-5′-chlorphenyl-N′-3,4-dichlorphenylharnstoffes. Man nimmt 2-amino-4,4′-dichlor-1,1′-diphenyläther-2′-sulfosaures Natrium, das mit 2-amino-2′,4-dichlor-1,1′-diphenyläther-4′-sulfosaurem Natrium verunreinigt ist, in Acetonitril auf, filtriert das darin unlösliche 2-amino-2′,4-dichlor-1,1′-diphenyläther-4′-sulfosaure Natrium ab und bringt die Acetonitrillösung des 2-amino-4,4′-dichlor-1,1′-diphenyläther-2′-sulfosauren Natriums mit 3,4-Dichlorphenylisocyanat zur Reaktion.

United States Rubber Company, New York:

294593 (P 50). Herstellung des schon bekannten, als Unkrautvertilgungsmittel verwendbaren 1,2-Dihydropyridazin-3,6-dions. Durch Umsetzung von Maleinsäure mit dem Salz des Hydrazins mit einer starken Mineralsäure.

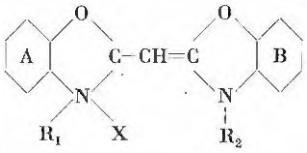
Textilhilfsmittel

American Cyanamid Corparation, New York:

295394 (P 50). Di-(2,4-Dimethoxybenzoylamino)-dibenzothiophendioxyd-2,8-disulfonsäure. Man stellt durch Umsetzung einer organischen Base mit 3,7-Diaminodibenzothiophendioxyd-2,8-disulfonsäure das entsprechende Salz her und setzt dieses Salz mit einem 2,4-Dimethoxybenzoylhalogenid um. Optisches Bleichmittel.

Ilford Limited, Ilford (Großbritannien):

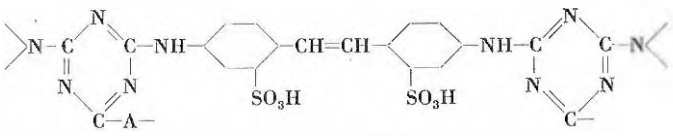
294655 (51). Optisches Aufhellungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer fluoreszierenden Verbindung der allgemeinen Formel



wobei R_1 und R_2 Alkylreste und X ein Säureradikal bedeuten und die Kerne A und B höchstens durch nicht chromophore Gruppen substituiert sind.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

295022 (49). Reinigungsmittel, insbesondere für Textilgut, das neben einem Waschmittel als optisches Bleichmittel eine Verbindung mit der Atomgruppierung



enthält, wobei A Sauerstoff oder Schwefel bedeutet.

Cassella Farbwerke Mainkur Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main-Fechenheim:

297371 (P 43). Als Textilhilfsmittel verwendbares, in Wasser leicht lösliches Peralkylierungsprodukt. Durch erschöpfende Alkylierung von Polyäthylenimin mit methylierenden Mitteln.

A. Halter

Informations Informationen Notizie

Plastics Laboratory Reports der Princeton University (USA). Dank dem Entgegenkommen des Vorstehers der Plastics Laboratory, L. F. Rahm, wurden die Laboratoriumsberichte dieses Institutes der ETH Zürich zur Verfügung gestellt. Im Einverständnis mit Direktor Rahm sollen diese Berichte auch der gesamten schweizerischen chemischen Industrie zugänglich gemacht werden. Interessenten können sich mit der Hauptbibliothek der ETH, Leonhardstraße 33, Zürich 6, in Verbindung setzen. – Die Chimia ist in der Lage, in einer ihrer nächsten Nummern eine zusammenfassende Darstellung des Inhaltes der genannten Berichte zu bringen.

Chemie und Grenzgebiete. Der Verlag Chemie hat einen 228 Seiten umfassenden Katalog herausgebracht, der vom Herausgeber auf Wunsch kostenlos abgegeben wird.

Tagungen

Die *46. Herbst-Jahrestagung des «Institute of Metals»* wird vom 6. bis 14. September 1954 in Zürich und Montreux stattfinden. Als Präsident des schweizerischen Exekutivkomitees zeichnet Prof. Dr. A. von Zeerleder, ETH Zürich. Im Mittelpunkt der Veranstaltung steht ein Vortrag Professor von Zeerleders über: *«Attempts to Improve Aluminium Reduction Since Hérault and Hall.»*

V. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Diese Tagung findet im Anschluß an den «Internationalen Kongreß für industrielle Chemie» in Brüssel vom 20. bis 21. September dieses Jahres in *Luxemburg* statt. Sie steht unter dem Patronat der «Association Luxembourgeoise des Ingénieurs et Industriels» und wird von der «Association Luxembourgeoise des Ingénieurs Diplômés» organisiert. Provisorisches Programm: 20. September: Besuche von industriellen Unternehmungen. – 21. September: Arbeitstagung mit Vorträgen über das Thema: «L'enrichissement des minérais pour la production des métaux.» – Programme der Veranstaltung können bei der Geschäftsstelle des SChV, Seefeldstraße 8, Zürich 8, angefordert werden.

Die Einladungsdruckschrift zur Achema XI, Ausstellungstagung, ist erschienen. Sie vermittelt eine gute Übersicht der zur Durchführung gelangenden Veranstaltungen. Für Studierende aller Hochschulen des In- und Auslandes sind wiederum Achema-Vorlesungszyklen vorgesehen.

Der Kongreß der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen 1955 tagt vom 14. bis 21. Mai, anläßlich der ACHEMA XI, in Frankfurt am Main. Der Kongreß wird veranstaltet von den neunzehn in der Föderation zusammengeschlossenen technisch-wissenschaftlichen Vereinen aus elf europäischen Ländern. Die Schweiz ist in der Föderation vertreten durch die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie; den Schweizerischen Ingenieur- und Architekten-Verein und den *Schweizerischen Chemiker-Verband.* Die Vorbereitung des Kongresses wurde der Dechema in Frankfurt am Main übertragen. In etwa achtzehn Plenarvorträgen und zahlreichen Einzelvorträgen sollen neue wissenschaftliche Erkenntnisse und technische Entwicklungen von grundlegender Bedeutung auf dem Gebiet des chemischen Apparatewesens und der chemischen Technik zur Darstellung gelangen.

Tagungen der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie. Die Union veranstaltet vom 21. bis 27. Juli 1955 in Zürich den XIV. Internationalen Kongreß für reine und angewandte organische Chemie. Am gleichen Tagungsort findet vom 20. bis 28. Juli 1955 die XVIII. Konferenz der Union statt.

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

CHIMIA

Volumen 8 Fasc. 9 1954 Pag. 205–220

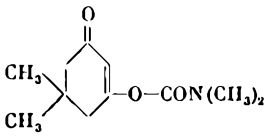
Über einige neue Insektizide*

Von Dr. H. Gysin

J. R. Geigy AG., Basel

Im Herbst 1939 hatte PAUL MÜLLER in den Geigy-Laboratorien im Kondensationsprodukt aus Chloral und Chlorbenzol eine Substanz synthetisiert, deren insektizide Wirkung alle bisherigen synthetischen Stoffe bei weitem übertraf. Die Erfolge der DDT-Präparate sind so bekannt, daß es sich erübrigt, hier näher darauf einzutreten. – Nach mehrjähriger Anwendung der Insektizide aus der Reihe der chlorierten Kohlenwasserstoffe waren verschiedene Insektenarten in der Lage, eine zum Teil sehr hohe Resistenz gegen diese Stoffe zu entwickeln, so daß die Forschungschemiker gezwungen wurden, nach neuen wirksamen Substanzen zu suchen.

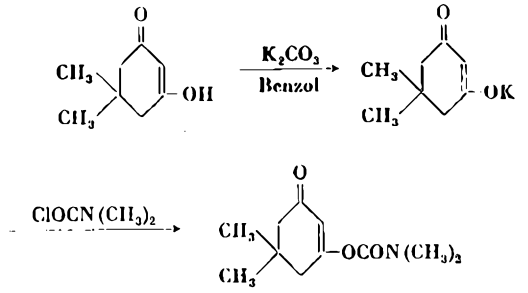
Im Rahmen einer von MARTIN und Mitarbeitern in den Geigy-Laboratorien unternommenen Arbeit zur Herstellung von insektenabhaltenden Stoffen zeigte es sich, daß außer gewissen aromatischen Amiden auch aromatischen Urethanen eine Repellent-Wirkung gegenüber Fliegen und Mücken zukommen kann. Wir wandten uns daher in diesem Zusammenhang Ende 1947 der Synthese hydroaromatischer Urethane zu. Bei der Auswertung der biologischen Eigenschaften dieser Produkte fanden WIESMANN und LOTMAR**, daß einige nicht nur eine insektenabhaltende, sondern auch eine insektizide Wirkung besitzen. Besonders interessant war die Tatsache, daß diese Substanzen gegenüber resistenten Fliegenstämmen praktisch die gleiche Wirksamkeit zeigten wie gegenüber normal sensiblen. Eine erste brauchbare Substanz war das

1 

5,5-Dimethyldihydroresorcindimethylcarbamat

das die interne Nummer G 19258 trägt und das unter dem *common name* Dimetan bekannt wurde.

Erhitzt man Dimedon in einem Lösungsmittel, wie Benzol in Gegenwart von wasserfreier Pottasche und destilliert das entstehende Wasser azeotrop ab, so liefert das entstehende K-Salz mit Dimethylcarbaminsäurechlorid in sehr guter Ausbeute das Dimetan nach folgender Reaktionsgleichung:

2 

G 19258: Dimetan

Bei der gegenüber chlorierten Kohlenwasserstoffen vollständig verschiedenen Konstitution von Dimetan ist es nicht verwunderlich, daß diese Substanz auch ein wesentlich anderes Wirkungsspektrum aufweist als chlorierte Kohlenwasserstoffe. Außer gegen Fliegen zeigt das Dimetan gegenüber einigen Blattlausarten, bei denen DDT-Insektizide zum Teil weniger wirksam sind[1], eine sehr gute Wirkung, während es gegenüber Kleiderläusen oder gewissen Vorratsschädlingen *viel* schlechter als DDT-Präparate wirkt.

Das Produkt findet heute im «Gesarex» der Firma Geigy als Aphizidkomponente mit S, Cu und DDT-Wirksubstanz gemischt als Stäubemittel im Gartenbau eine begrenzte praktische Anwendung.

Wir glaubten, in diesem Molekül einen guten Ausgangspunkt zur Herstellung neuer Insektizide in der Hand zu haben, bot doch die Strukturformel willkommene Substitutionsmöglichkeiten. Trotzdem wir eine ganze Reihe von Urethanen des Dimedons herstellten, erwiesen sich die *Dimethylcarbamate* ausnahmslos als die insektizid wirksamsten Verbindungen, wie aus der Tab. 1 (S. 206) hervorgeht.

Die Wirksamkeiten aller übrigen Produkte sind nur ein Bruchteil derjenigen von Dimetan.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit gebe ich im folgenden stets nur die Wirkung der Produkte gegenüber resistenten Fliegen an. Es ist aber selbstverständlich, daß alle von uns hergestellten Substanzen in unseren biologischen Laboratorien an mehreren Insektenarten geprüft werden.

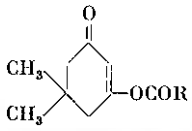
Wird Dimedon anstatt mit Dimethylcarbaminsäurechlorid mit schwefelhaltigen Carbaminsäurechloriden

* Nach einem Vortrag, gehalten in der Basler Chemischen Gesellschaft am 21. Januar 1954.

** Mündliche Mitteilung.

[1] R. WIESMANN, R. GASSER und H. GUGG, *Über ein neuartiges, selektives Aphizid mit Tiefenwirkung*, Experientia 7, 117 (1951).

3 *Tab. 1*

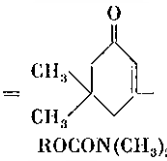


G Nr.	Substituent R = N(R1)(R2)	Wirkung auf *Musca domestica*
19258	CH_3–, CH_3–	+++ − ++++
21912	CH_3–, C_2H_5–	+
19255	CH_3–, C_4H_9–	(+)
19254	C_2H_5–, C_2H_5–	+ − (++)
22005	C_3H_6–, C_3H_5–	++
21918	C_3H_7–, C_3H_7–	(+)
19018	C_4H_9–, C_4H_9–	+
22062		(+)
19256		(+ − ++)
19254		+ − (++)
19257		∅

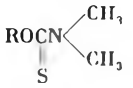
Legende: Wirkung von: (100 % Mortalität in 24 Std.)

10 mg/dm²	+
1 mg/dm²	++
0,1 mg/dm²	+++
0,01 mg/dm²	++++
bei 10 mg/dm² keine Wirkung	∅

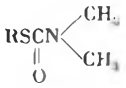
kondensiert, so entstehen die folgenden Derivate, die eine schwächere Aktivität als die Vergleichssubstanz aufweisen.

4 R = 

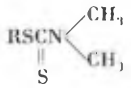
G 19258 +++ − ++++



G 22455 ++



G 22441 ++

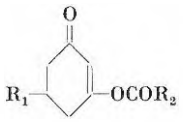


G 22381 ∅

Einen relativ geringen Einfluß auf die Wirksamkeit hat das den Urethanen zugrunde liegende hydroaromatische enolisierbare Ringsystem, indem sowohl den im Ring unsubstituierten Dihydroresorcincarbamaten wie auch dem 5-Methyl-, 5-Isopropyl- und bis zu einem gewissen Maße auch dem 5-Phenyldihydroresorcindimethylcarbamat eine insektizide Wirkung zukommen (vgl. Tab. 2).

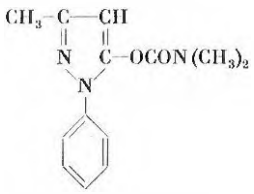
Unsere Aufmerksamkeit wurde von diesen zykloaliphatischen enolisierbaren Ausgangskörpern abgelenkt, als es sich zeigte, daß auch Urethane heterozyklischer enolisierbarer Systeme zur Bildung insektizid wirksamer Substanzen geeignet sind. Vorerst diente das als Farbstoffzwischenprodukt vorhandene 1-Phenyl-3-methylpyrazolon(-5) als Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen. Sein Dimethylcarbamat:

5 *Tab. 2*



G Nr.	R_1	R_2	Wirkung auf *Musca domestica*
21560	H–	$N(CH_3)_2$–	++
21910	CH_3–	$N(CH_3)_2$–	+++
22006	$(CH_3)_2CH$–	$N(CH_3)_2$–	+++
22002		$N(CH_3)_2$–	+

6



G 22008: Pyrolan

weist gegenüber allen bisher untersuchten zykloaliphatischen Carbamaten einige wesentliche Vorteile auf: es ist in bedeutend kleineren Konzentrationen gegen Fliegen und andere Insekten wirksam, es hat ein breiteres Wirkungsspektrum, und es wirkt rascher als die bisher besprochenen Urethane. Leider ist aber seine Toxizität gegenüber Warmblütern mit der Verbesserung der insektiziden Eigenschaften ebenfalls gestiegen.

Das Präparat, das den *common name* Pyrolan erhalten hat, wurde einige Jahre als Zusatz zu Fliegen-Sprays benützt, insbesondere da, wo mit chlorierten Kohlenwasserstoffen nur mehr ungenügende Resultate zu erzielen waren[2, 3]. Hier ist es durch später zu besprechende Substanzen überholt, es findet aber heute noch als spezifisches Mittel gegen die *brown mite (Bryobia)*, eine spezielle Milbenart, in Südamerika praktische Verwendung.

Die Erkenntnisse, die wir bei den hydroaromatischen Urethanen gewonnen hatten[4], kamen uns bei den Car-

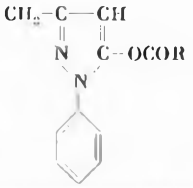
[2] R. Wiesmann, *Experiments with a New Effective Insecticide Against Resistant Musca domestica*, Agric. Chem. 6, Nr. 9, 47 (1951).

[3] R. Wiesmann und C. Kocher, *Untersuchungen über ein neues, gegen resistente Musca domestica L. wirksames Insektizid*, Z. angew. Entomol. 33, 297 (1951).

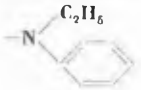
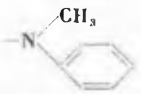
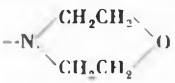
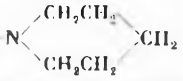
[4] H. Gysin, *Un nouveau groupe de substances à activité insecticide*, 3e Congrès international de Phytopharmacie, Paris, septembre 1952.

hamaten von heterozyklischen Enolen zustatten. Hier wie dort waren die *Dimethyl*carbamate die wirksamsten Urethane, wie aus Tab. 3 zu ersehen ist.

7



Tab. 3

G Nr.	R	Wirkung auf *Musca domestica*
22008	$N(CH_3)_2$	+ + + + +
22007	$N(C_2H_5)_2$	+
23234	$N(C_3H_5)_2$	+ +
23323	$N(C_4H_9)_2$	+
23235		+
23236		(+)
22837		ø
23328		+ + + +

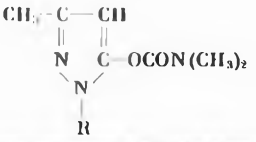
Eine Substitution des Phenylkerns bewirkt bei den Pyrazolonderivaten der obigen Konstitution durchwegs eine Wirkungsabnahme. Nur der Nitrogruppe kommt als Substituent eine gewisse Bedeutung zu, wie aus der Tab. 4 ersichtlich ist.

Es ist völlig unverständlich, wieso z. B. die Einführung einer Methylgruppe in p-Stellung des Phenylkerns die biologischen Eigenschaften des Grundkörpers in einer solch drastischen Weise beeinflußt, während die physikalischen Eigenschaften der beiden Substanzen sehr ähnlich sind (G 22417). Mit unseren heutigen Erfahrungen müssen wir ein solches Resultat nur zur Kenntnis nehmen, ohne es erklären zu können.

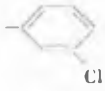
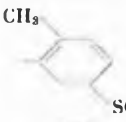
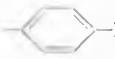
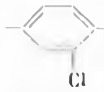
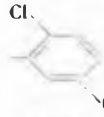
Der Einfluß der Stellung der Urethangruppe im Pyrazolkern läßt sich bei Pyrolan und seinen Isomeren sehr deutlich demonstrieren: Während das Dimethylcarbamat des 5-Pyrazolons hochaktiv ist, kommt weder dem isomeren Carbamat des 1-Phenyl-5-methyl-3-oxypyrazols noch dem des entsprechenden 1-Phenyl-3-methyl-4-oxypyrazols eine insektizide Wirkung zu (siehe Formel 9).

Ersetzt man im Pyrolan den Phenylkern durch Wasserstoff bzw. durch Alkylgruppen, so gelangt man zu Körpern, die nicht nur wie die bisher besprochenen Präparate eine gewisse Tiefenwirkung aufweisen, d. h. in

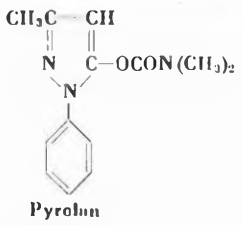
8



Tab. 4

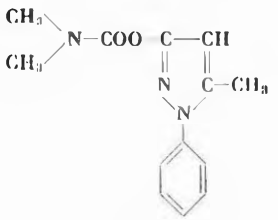
G Nr.	R	Wirkung auf *Musca domestica*
22008		+ + + +
22417		+
22419		+
22868		ø
22869		ø
22872		ø
22955		ø
22972		ø
23007		ø
23008		ø
23095		ø
23327		+ + +

9



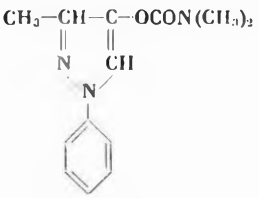
Pyrolan

+ + + +



G 22380

ø



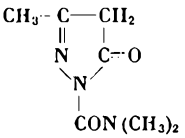
G 23472

ø

die Blätter der Pflanze einzudringen vermögen, sondern die im Saftstrom der Pflanze geleitet werden, also eine sogenannte systemische Wirksamkeit besitzen. Die erste von uns hergestellte Substanz dieser Art war das Kondensationsprodukt aus 3-Methylpyrazolon(-5) und Dimethylcarbaminsäurechlorid, das sowohl gegen Fliegen wie auch gegen Blattläuse eine sehr gute Wirkung hat. In Köderform hat die Substanz nach STEINER (Hawaii) eine ausgezeichnete Wirkung auf die *oriental fruit fly (Dacus dorsalis)* und ist nach Versuchen von HOFFMANN (Kairo) ein sehr gutes Molluskozid.

Bei der Umsetzung des Methylpyrazolons in Gegenwart von überschüssigem K_2CO_3 entsteht hauptsächlich der Dimethylharnstoff der Formel

10

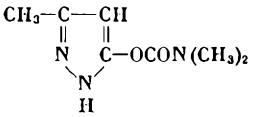


G 22 870 / iso

eine Substanz, die keinerlei insektizide Eigenschaften besitzt.

Mit berechneter Menge K_2CO_3 entsteht praktisch kein Harnstoff, dagegen bildet sich neben dem Urethan

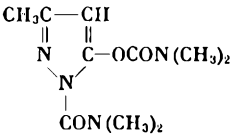
11



G 22 870

stets noch das Reaktionsprodukt von einem Mol Methylpyrazolon mit 2 Mol Dimethylcarbaminsäurechlorid der Formel:

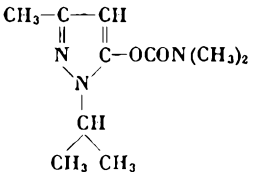
12



Wird das Wasserstoffatom in N_1-Stellung des Pyrazolons durch eine Alkylgruppe ersetzt, so ist die Bildung von Isomeren nicht mehr möglich und die Dimethylcarbamate der 1-Alkyl-3-methylpyrazolone lassen sich leicht in guten Ausbeuten darstellen. Aus einer großen Zahl von Präparaten, die namentlich von CH. SIMON bearbeitet wurden, haben sich einige Präparate als äußerst aktive Insektizide erwiesen.

Für praktische Versuche wurde das 1-Isopropyl-3-methylpyrazolyldimethylcarbamat ausgewählt und sowohl in Europa wie in den USA einer eingehenden Prüfung unterzogen.

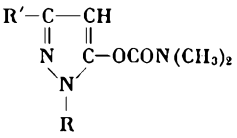
13



G 23 611 : Isolan

Die Substanz wird sowohl beim Gießen wie auch beim Behandeln einzelner Teile von der Pflanze aufgenommen und durch den Saftstrom in der ganzen Pflanze verteilt. In Form von Pasten kann sie auch auf die Rinde von Bäumen aufgetragen werden und wird von dort aus in genügender Menge resorbiert, um die Pflanze für Monate für saugende Insekten, vor allem Blattläuse, zu vergiften[6-7].

14 *Tab. 5*



G Nr.	Wirkung auf *Musca domestica* R′ = CH_3	R	Wirkung auf *Musca domestica* R′ = H	G Nr.
22870	++++	H	++++	23852
23612	++++	$-CH_3$		
23224	++++	$-C_2H_5$		
23629	+++(+)	$-C_3H_7$	++++	24001
23611	++++	$-CH(CH_3)_2$	+++(+)	23996
23842	++++	$-CH_2-CH=CH_2$	++(+)	24029
23613	++++	$-C_4H_9$	+++	24035
23844	++++	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	+++	23999
23898	+++(+)	$-CH(C_2H_5)CH_3$	++++	24000
24041	+++++	$-C(CH_3)_3$		
24080	++++	$-CH_2-C(CH_3)=CH_2$		
23897	+++	$-C_5H_{11}$		
23841	+++++	$-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	+++	23997
24151	+(++)	$-C_8H_7$		
24344	+(++)	$-CH_2-C_6H_5$		
24152	+++(+)	$-CH_2CH_2F$		
23883	+++++	$-CH_2CH_2OC_2H_5$		

[5] H. GROB, *Expériences sur la lutte contre les aphides avec de nouvelles substances à base d'uréthanes et d'esters phosphoriques*, 3e Congrès International de Phytopharmacie, Paris, septembre 1952.

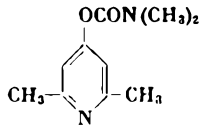
[6] A. GAST, *Le Développement des insecticides systémiques et les résultats de nouveaux produits d'essai à base d'uréthanes et d'esters phosphoriques*, Extrait des comptes-rendus du congrès pomologique d'Alger, p. 177–82 (1953).

[7] G. R. FERGUSON und C. C. ALEXANDER, *Heterocyclic Carbamates Having Systemic Insecticidal Action*, J. Agric. Food Chem. *1*, 888 (1953).

Wie aus Tab. 5 zu entnehmen ist, hat die Alkylgruppe in N_1-Stellung des Pyrazolonkerns auf die insektizide Wirkung nur einen relativ bescheidenen Einfluß, und erst beim Übergang zu höhern Alkyl- bzw. Alkylcycloalkylresten nimmt die Wirkung gegenüber Insekten ab. Der Ersatz der Methylgruppe in 3-Stellung durch Wasserstoff ändert auch hier wie bei den Phenylpyrazolylcarbamaten wenig an den insektiziden Eigenschaften dieser Körper.

Ersetzt man in den eben beschriebenen Verbindungen den Pyrazolonkern durch andere heterozyklische Ringe, so lassen sich auch da enolisierbare Systeme finden, deren Dimethylcarbamate über gute insektizide Eigenschaften verfügen. In der Pyridinreihe sind allerdings die Dimethylcarbamate des 2-, 3- und 4-Oxypyridins nur schwach insektizid wirksam, aber das 2,6-Dimethyl-4-pyridyl-dimethylcarbamat hat eine ausgezeichnete Wirkung gegen Fliegen, insbesondere auch gegen solche, die durch die Behandlung mit chlorierten Kohlenwasserstoffen resistent geworden sind.

15

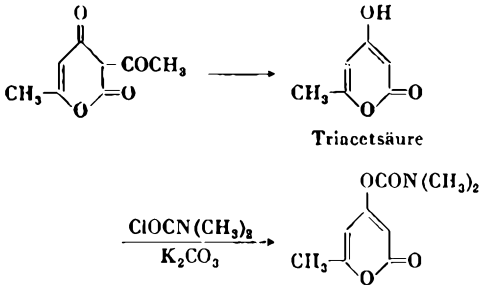


G 23 091
+ + + + +

Die Substanz ist gegenüber Warmblütern relativ wenig giftig (etwa 150 mg/kg) und wird zurzeit noch in praktischen Versuchen in Form von Aerosolen geprüft.

Aus Dehydracetsäure entsteht mit H_2SO_4 Triacetsäure, die mit Dimethylcarbaminsäurechlorid G 22 165 liefert,

16

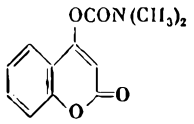


Triacetsäure

G 22 165
+ + +

eine Substanz, die gut insektizid wirksam ist. Dehydracetsäure selbst läßt sich mit Dialkylcarbaminsäurechloriden nicht zu den entsprechenden Carbamaten umsetzen. Die Annellierung eines Benzolkernes an ein heterozyklisches Enol führt in allen untersuchten Fällen zu wenig wirksamen Dimethylurethanen, wie dies beim Übergang von Pyridin → Chinolin, von Pyron → Benzopyron, von Pyrimidin → Chinazolin und von Thiazol → Benzthiazolderivaten gezeigt werden konnte. So hat das Dimethylcarbamat der Benzotetronsäure gegenüber dem eben gezeigten Pyrononderivat nur eine schwache Wirkung.

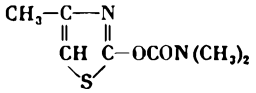
17



G 22 164
(+)

Das aus Chloraceton und Thioharnstoff dargestellte 2-Oxy-4-methylthiazol liefert ein Dimethylcarbamat der Formel:

18

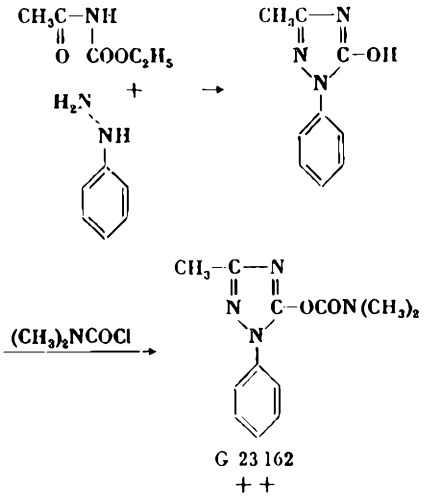


G 23 237
+ + +

das gegen Fliegen eine gute Wirkung zeigt.

In der Pyrazolreihe fanden wir eine ganze Anzahl wirksamer Dimethylcarbamate und erwarteten daher auch bei den isosteren 1,2,4-Triazolon-(5)-dimethylurethanen zu wirksamen Verbindungen zu gelangen. Verwendet man anstelle von Acetessigester Acetylurethan zur Kondensation mit Phenylhydrazin, so entsteht das 1-Phenyl-3-methyl-1-,2-,4-triazolon-(5), das sich mit $(CH_3)_2NCOCl$ zum entsprechenden Dimethylcarbamat umsetzen läßt:

19

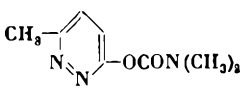


G 23 162
+ +

Dieses und ähnliche Triazolylcarbamate erwiesen sich nur als mäßig insektizid wirksam.

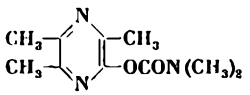
Unter den sechsgliedrigen Heterozyklen mit zwei N-Atomen eignen sich nicht alle Oxyverbindungen zur Kondensation mit Carbaminsäurechloriden, so geben weder die Barbitursäuren noch die Uracile die gewünschten Urethane. Hingegen bilden sowohl die 6-Oxypyridazine, die 6-Oxypyrimidine und die Oxypyrazine ohne Schwierigkeiten die entsprechenden Carbamate. Während das Dimethylcarbamat des 3-Methylpyridazinon-(6)

20



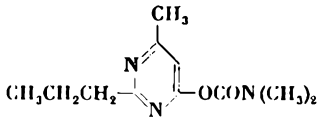
G 23 083
Ø

keine insektizide Wirkung hat, weist ein Pyrazindimethylcarbamat der folgenden Formel

21 

G 23 749
+ + – (+ + +)

eine ziemlich gute Wirkung auf. 6-Oxypyrimidine sind leicht herzustellen und eignen sich daher vorzüglich als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Urethanen. Unter einer größeren Zahl von A. MARGOT synthetisierter Pyrimidylcarbamate erwies sich die unter dem *common name* Pyramat bekanntgewordene Substanz der folgenden Formel

22 

G 23 330

als die beste, da sie sowohl eine gute insektizide Wirkung wie eine günstige Toxizität gegen Warmblüter besitzt. Ihre Dauerwirkung ist jedoch ungenügend, so daß sie heute als überholt gelten darf. (Fortsetzung folgt)

Viskositätssteuerungen

Von Dr. ED. REIN
c/o Dr. A. G. Epprecht AG., Zürich

Wenn man den Begriff einer Flüssigkeit nicht so eng faßt, daß man nur an Wasser, wäßrige Lösungen, Öle und dergleichen denkt, sondern mit HERAKLIT[1] auch jede Substanz mit einschließt, welche noch irgendein Fließverhalten aufweist, so darf man mit Recht sagen, daß es wohl kaum eine Industrie gibt, bei welcher das Problem der Viskosität keine Rolle spielt. In der Färberei arbeitet man mit Farbstofflösungen, in der Weberei mit Schlichteflüssigkeiten. Leime und andere Klebstoffe werden bei der Zigarrenherstellung so gut wie in der Schuh- und in der Hutfabrikation benötigt. Und um auch für das nächste Beispiel in der Bekleidungsindustrie zu bleiben, sollen noch die Kunstfasern, wie z. B. Viscose und Nylon, erwähnt werden, welche vor dem Verspinnen in flüssiger Form vorliegen. Man könnte die Liste der mit Flüssigkeiten arbeitenden Industrien beliebig erweitern, doch sollen hier nur noch die Nahrungsmittel erwähnt werden, wie z. B. Milch und Milchprodukte, Konserven aller Art, Speiseöl und Fette, Kunsthonig, Schokolade und viele andere mehr. Wir wollen darauf verzichten, alle Industrien aufzuzählen, die mit dem Problem der Viskosität in Berührung kommen; es soll aber an den weiter unten beschriebenen Beispielen gezeigt werden, wie man heute dank geeigneter Apparate in der Lage ist, Viskositätsprobleme zu meistern.

Während für die Viskositätsmessung verschiedene Apparate bekannt sind, die mehr oder weniger genau sowie mehr oder weniger zeitraubend sind, fehlten bis noch vor einigen Jahren Geräte, welche eine kontinuierliche Überwachung, Registrierung oder Regulierung der Viskosität ermöglichten. Die Registrierung ist dort interessant, wo eine Substanz laufend überwacht werden muß, sei es in einer Fabrikation, wo das Produkt eine immer gleichbleibende Viskosität aufweisen muß, oder sei es in einem Falle, wie z. B. bei der Herstellung der Kondensmilch, wo die Viskosität während des Eindickens immer mehr zunimmt. Im ersteren Falle, wo die Flüssigkeit ihre Viskosität nicht verändern soll, ist die Viskositätsmessung Mittel zum Zweck, um allfällige Abweichungen vom Sollwert sofort korrigieren zu können. In einfachen Fällen kann die notwendige Korrektur von Hand vorgenommen werden, in vielen Fällen zieht man jedoch eine automatische Regulierung vor.

Die Registrierung und automatische Regulierung setzt aber die Möglichkeit einer momentanen Viskositätsmessung voraus. Dies bedingt ein Viscosimeter, welches in jedem Zeitpunkt die jeweilige Viskosität sofort, also ohne Zeitverlust, angeben kann. Die üblichen Viscosimeter, die auf dem Prinzip einer Zeitmessung beruhen, wie die Auslauf-, Kapillar-, Kugelfall- und Luftblasenviscosimeter, scheiden somit für diesen Zweck aus.

Anders das Epprecht-Viscometer, welches nach folgendem Prinzip arbeitet: Ein Synchronmotor, dessen Gehäuse in feinen Kugellagern äußerst leicht drehbar aufgehängt ist, treibt einen Meßkörper an, der in die zu messende Substanz eintaucht. Je nach der Zähigkeit dieser Substanz wird dem eintauchenden Meßkörper ein größeres oder kleineres Drehmoment entgegengesetzt, was verursacht, daß der ganze Synchronmotor umgekehrt zur Drehrichtung des Meßkörpers abgedreht wird. Dieses am Meßkörper auftretende Drehmoment wird durch eine Spiralfeder kompensiert und durch einen Zeiger, der mit dem Motorgehäuse gekuppelt ist, auf einer übersichtlichen Skala angezeigt.

Ein Viskositätswert oder eine Viskositätsänderung wird bei diesem Viscometer augenblicklich angezeigt. Es ist deshalb möglich, solche Viscometer zu Registrierzwecken oder für Steuerungen auszubauen, indem die im Instrument auftretende Drehbewegung über ein ein-

[1] HERAKLIT: *panta rhei* = alles fließt.

gebautes Potentiometer auf elektrischem Wege ausgenützt wird. Die Registrierung erfolgt auf einem elektrischen Punkt- oder Linienschreiber, welcher die vom Viscometer übertragenen Werte fortlaufend aufzeichnet. Man kann ohne weiteres einen Mehrfarbenschreiber verwenden, welcher gleichzeitig mit der Viskosität andere physikalische Größen, wie Temperatur und *p*H, zu registrieren vermag. Soll das Viscometer zur Steuerung der Viskosität dienen, so werden Kontaktzeiger (Abb. 1)

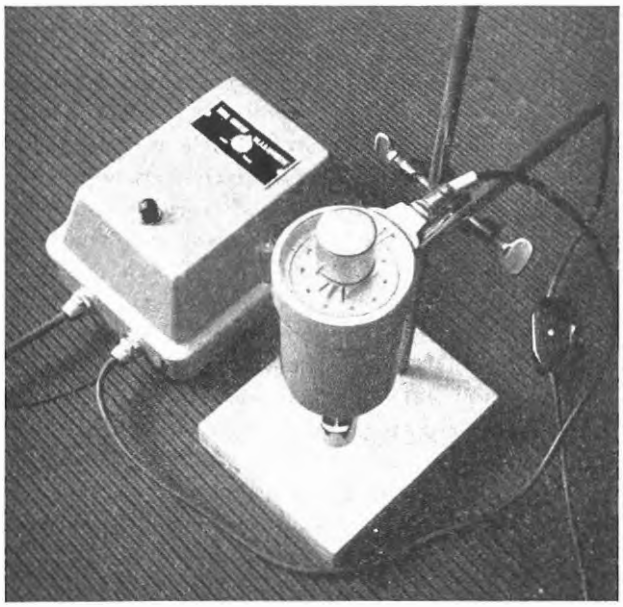


Abb. 1. Steuerndes Epprecht-Viscometer mit einstellbaren Kontaktzeigern

oder ein separates Kontaktinstrument verwendet, welche elektrische Relais bedienen, die je nach dem gewünschten Zweck verdünnende oder verdickende Funktionen auslösen. Diese Viskositätssteuerung kann, wie in den nachfolgenden Beispielen beschrieben, vollautomatisch erfolgen.

Steuerung der Viskosität von Tiefdruckfarben

Der Tiefdruck unterscheidet sich von den meisten andern Druckverfahren durch Verwendung einer Farbe, die flüchtige Anteile (Toluol, Xylol usw.) enthält und trocknet, indem diese sich verflüchtigen, während der Farbstoff zurückbleibt. Die Farbe zirkuliert mit Hilfe einer Zentrifugalpumpe zwischen Vorratsgefäß und einer Wanne, aus welcher ein rotierender Zylinder die Farbe entnimmt. Die Farbe dickt hierbei laufend ein, was sich ganz besonders beim Mehrfarbendruck sehr nachteilig auswirkt. Wird die Farbe auf einer Rotationsmaschine nicht rechtzeitig verdünnt, so beginnt sie zu schmieren, die Druckwalzen werden verschmutzt, es gibt viel Ausschuß und einen beträchtlichen Ausfall während der Zeit, in welcher die Druckwalzen gewaschen werden müssen. Betrachtet man die Verhältnisse beim Mehrfarbendruck auf einer Bogenmaschine, so sieht man, wie wichtig es auch hier ist, daß die eingestellte Viskosität der Druckfarbe vom ersten bis zum letzten Bogen gleich bleibt. Wird beispielsweise eine violette Farbe in zwei Arbeitsgängen gedruckt, indem zuerst das Rot und dann das Blau zur Anwendung gelangt, so kann sich folgendes Bild ergeben. Die ersten Bogen einer Serie erhalten den richtigen roten Ton, da die Farbe richtig eingestellt war. Nun verdunstet aber Lösungsmittel, die Farbe wird dicker und die späteren Druckbogen weisen ein satteres Rot auf als die früheren. Der ganze Stapel, wie er aus der Druckmaschine kommt, wird nun, um die violette Farbe zu erhalten, mit der blauen Farbe überdruckt. Dabei kommt der oberste Bogen, welcher beim Rot zuletzt gedruckt worden war und somit das satteste Rot aufweist, zuerst an die Reihe und wird mit dem noch richtig eingestellten Blau überdruckt. Wenn nun auch hier mit der Zeit Lösungsmittel verdunstet, wird die blaue Farbe immer satter. Da die Bogen jetzt aber in umgekehrter Reihenfolge gedruckt werden, kommt das satteste Blau auf das schwächste Rot, während das satteste Rot mit dem schwächsten Blau überdruckt wird. So kann es kommen, daß auch bei einer kleinen Serie ungleiche Violett-Töne erhalten werden. Um solche Übelstände auszuschalten, muß dafür Sorge getragen werden, daß die Farbe immer richtig eingestellt bleibt. Dies erfolgt automatisch mit Hilfe einer Visco-Steuerung, wie sie in Abb. 2 schematisch dargestellt ist.

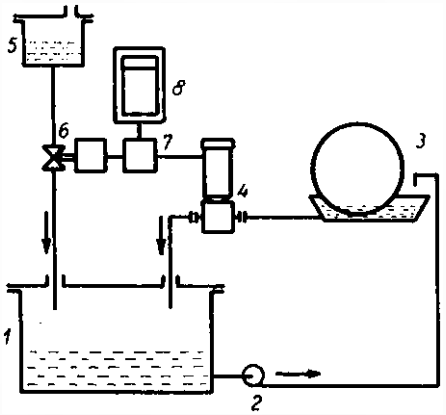


Abb. 2. Tiefdruck-Visco-Steuerung mit Hilfe eines Epprecht-Viscometers. 1 Druckfarbentank, 2 Umlaufpumpe, 3 Verbraucher, 4 Viscometer TVFst im Rücklauf, 5 Verdünnervorrat, 6 Dosierventil, 7 Steuergerät, 8 Registriergerät

Zeigt nämlich das an die Druckmaschine (3) angebaute Viscometer (4) eine höhere Viskosität an, als dem eingestellten Sollwert entspricht – dies ist der Fall, wenn die Druckfarbe zufolge Verdunstens des Lösungsmittels zu dickflüssig wird –, so öffnet der ausgelöste Kontakt ein elektrisches Dosierventil (6), welches die notwendige Menge Lösungsmittel zufließen läßt. Die Verdünnung erfolgt mittels Zeitbegrenzung portionenweise, um eine Überdosierung zu vermeiden.

Während es sich im vorstehenden Falle um eine «Auf-Zu»-Regulierung mit Zeitbegrenzung handelt, wird nachstehend eine Visco-Steuerung beschrieben, welche mit

Hilfe eines thermischen Rückführgerätes als Proportional-Integral-Regulierung wirkt.

Die Stoffdichteregelung spielt in der Papierindustrie eine große Rolle. Man legt großen Wert auf die Konstanthaltung des Feststoffanteiles, welcher mit einer überschüssigen Wassermenge auf die Papiermaschine gebracht wird. Ein konstantes Gemisch ergibt ein regelmäßiges Papier. Obwohl bei diesem Gemisch nicht eigentlich von einer Viskosität gesprochen werden kann, ist ein Epprecht-Viscometer bei geeigneter Anordnung in der Lage, geringste Abweichungen anzuzeigen. Die Regelung erfolgt gemäß Abb. 3 nach folgendem Schema:

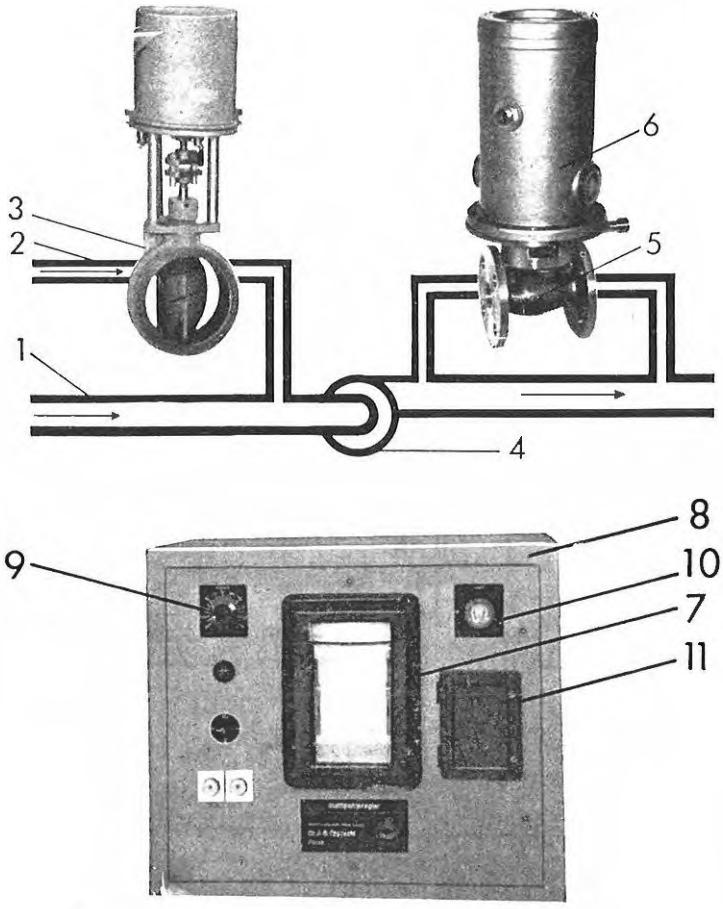


Abb. 3. Stoffdichteregelung mit Hilfe eines Epprecht-Viscometers

Dem Stoffbrei in der Leitung (1), der noch nicht die richtige Zusammensetzung aufweist, wird durch Leitung (2) und Regulierorgan (3) die notwendige Wassermenge zugeführt. Ein Teil dieses Gemisches wird nach der Pumpe (4) in der Meßkammer (5) mittels des Meßgerätes (6) kontinuierlich auf die Stoffdichte geprüft. Dieses Meßgerät gibt den momentanen Wert augenblicklich an den elektrischen Schreiber (7) der Steueranlage (8) weiter, wo die Dichtewerte einerseits registriert, anderseits automatisch mit dem auf Skala (9) eingestellten Wert verglichen werden. Stimmen der eingestellte und der gemessene Wert nicht miteinander überein, so wird durch den Proportional-Integral-Regler (10) der Motorschieber (3) in dem Sinne betätigt, daß mit Hilfe des durch die Leitung (2) zufließenden Wassers die Dichte des Stoffbreies auf den verlangten Wert gebracht wird.

Der große Vorteil dieses Reguliersystems besteht darin, daß die Charakteristik des Reglers an Ort und Stelle durch Veränderung des Rückführgrades am thermischen Rückführgerät (11) den Betriebsbedingungen angepaßt werden kann.

Im gleichen Industriezweig wird die Visco-Regulierung für die *Regelung des Holzschliffes* vor der Sortierung verwendet. Die Sortierung dient der Ausschaltung grober Anteile, wie Holzknörzchen und anderer Verunreinigungen, und erfolgt in großen Siebtrommeln. Der Holzschliff selbst dient als Filtermaterial, indem sich eine feine Schicht auf der Trommel bildet. Das zu sortierende Gemisch muß nun in richtiger Mischung mit dem Wasser aufgeschwemmt werden. Ist nämlich der prozentuale Anteil des Feststoffes zu hoch, so verstopfen sich die Siebtrommeln, was zu großen Schäden führen kann. Ist anderseits der Stoffanteil zu gering, so wird die Filterschicht von der Trommel weggeschwemmt und die Sortierung wird illusorisch. Eine Visco-Regulierung sorgt für die Einhaltung des richtigen Gemisches und gewährleistet somit eine gute Sortierung.

Eine weitere interessante Einsatzmöglichkeit hat die Viscose-Industrie aufgezeigt, indem das Viscometer zur *Dichteregelung der Natronlauge* eingesetzt werden kann. Die Dichte der Natronlauge schwankt dort in einem bestimmten Fall zwischen 1,26 und 1,37. Die Differenz zwischen dem minimalen und dem maximalen Wert der Dichte, welche sich am Epprecht-Viscometer durch 220 Einheiten unterscheiden, beträgt somit 0,11. Eine Einheit am Viscometer entspricht in diesem Falle einer Differenz in der Dichte von 0,0005. Es ist somit möglich, die Dichte der Natronlauge in der vierten Dezimale mit Hilfe eines Epprecht-Viscometers zu regulieren.

An Hand der vorstehenden Beispiele ist gezeigt worden, wie eine gewünschte Viskosität konstant gehalten werden kann. Es folgen nun zwei Beschreibungen von Anlagen, in denen es darum geht, eine fortschreitende Reaktion dauernd verfolgen zu können und den Endpunkt mit Hilfe eines Viscometers sofort zu erkennen.

Fabrikation von Kunstfasern

Nylon, Orlon, Grilon und Perlon entstehen wie viele andere Kunststoffe durch Polymerisation von ursprünglich kleinen Molekülen zu langen Ketten. Diese Ketten müssen eine ganz bestimmte durchschnittliche Länge

aufweisen, damit das Fertigprodukt die gewünschten Eigenschaften erhält. Die Kenntnis des richtigen Polymerisationsgrades ist von primärer Bedeutung, und die Reaktion darf nicht zu früh, keinesfalls aber zu spät abgebrochen werden. Man mußte deshalb gegen Ende der Reaktion Proben ziehen, welche zur Bestimmung des Polymerisationsgrades ins Laboratorium gebracht wurden. Zeigte die Analyse, daß der gewünschte Grad noch nicht erreicht war, so konnte die Polymerisation fortgesetzt werden, bis eine spätere Probe anzeigte, daß der gewünschte Polymerisationsgrad erreicht sei. Diese Art der Endpunktbestimmung war sehr umständlich und zeitraubend, und durch den direkten Einbau eines Viscometers in die Fabrikationsanlage konnte manche Stunde bei jeder Charge eingespart werden (Abb. 4). Das Probeziehen und Analysieren erübrigt sich nun ganz. Es wird einfach solange polymerisiert, bis die gewünschte Viskosität auf dem Viscometer oder dem daran angeschlossenen Fernschreiber angezeigt wird. Dann kann das Polymerisat ohne weitere Analyse direkt zu Kunstfasern versponnen werden.

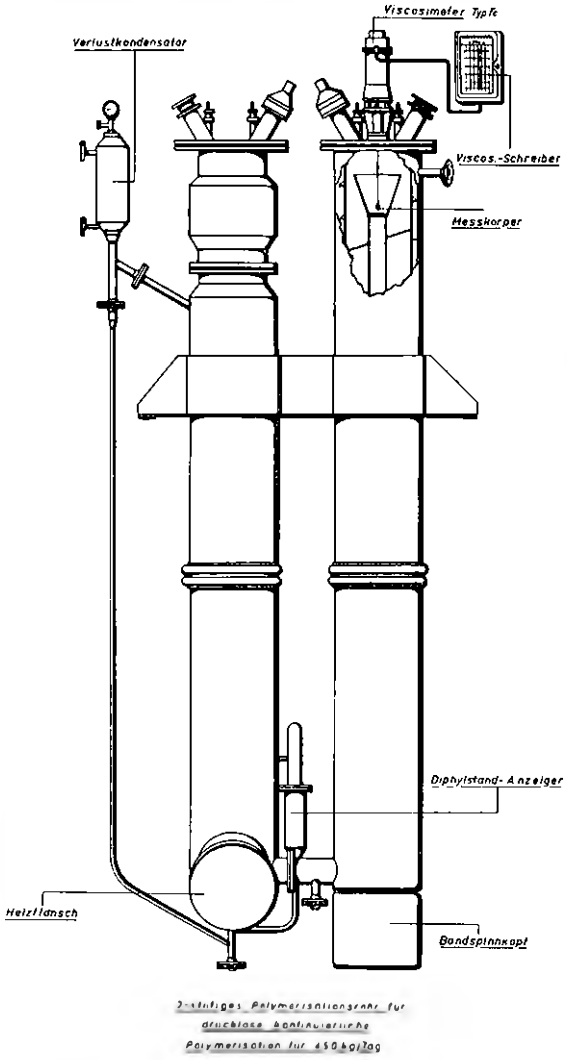


Abb. 4. Kontinuierliche Viskositätsmessung mit Hilfe eines Epprecht-Viscometers in der Nylonfabrikation

In manchen Fällen begnügt man sich nicht damit, daß der Endpunkt einer Reaktion nur durch Ablesen erkannt werden kann. Man verwendet dann ein Viscometer mit Kontaktausrüstung, wobei der gewünschte Endwert, der mittels des Maximalkontaktes eingestellt werden kann, automatisch durch ein optisches oder akustisches Signal angezeigt wird. In gewissen Fällen, wie z. B. bei der Verkochung von Holzöl, geht man sogar so weit, daß die Reaktion mit Hilfe des Viscometers bei Erreichen des Endwertes selbsttätig abgestellt wird.

Standölverkochung

Standöl ist ein wichtiger Rohstoff für die Lack- und Farbenindustrie. Es wird durch Verkochen von Ölen, wie Leinöl oder Holzöl, hergestellt. Die Viskosität des dünnflüssigen Öles nimmt während der Verkochung laufend zu. Wenn die gewünschte hohe Viskosität erreicht ist, muß der Kochvorgang sofort abgebrochen werden, da ein Weiterkochen zur Folge hat, daß das Öl immer dicker wird und – besonders bei Holzöl – zu einer gummiartigen Masse erstarrt. Gegen Ende geht die Reaktion so rasch vor sich, daß auch ein Abstellen der Heizung die Weiterreaktion nicht mehr verhindern kann. Es wird dann so verfahren, daß am Ende der Verkochung rasch gekühlt wird, und zwar am besten, indem eine alte Charge von bereits verkochtem Holzöl eingeworfen wird, welche ihrerseits die notwendige Abkühlung bewirkt. Das Viscometer steuert hier die vollautomatische Beendigung der Reaktion. Abb. 5 zeigt das Viscometer, welches auf einen Kessel aufgeflanscht werden kann und dank der verlängerten Achse in der Lage ist, die Viskosität in einer Tiefe von zwei bis drei Metern zu messen. Hat das Öl die am Maximalkontakt des Viscometers eingestellte

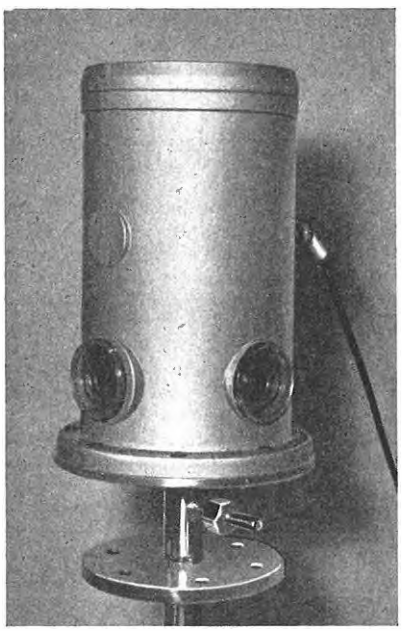


Abb. 5. Epprecht-Viscometer mit Tauchrohr zum Aufflanschen auf einen Kessel

Viskosität erreicht, so wird mit Hilfe eines Relais ein Schieber geöffnet, welcher die kalte Charge in das fertig verkochte Öl einläßt und somit die Reaktion abstoppt.

Die Aufzählung weiterer Visco-Anlagen, welche sich in den verschiedensten Industriezweigen bereits bestens bewährt haben, könnte fortgesetzt werden. Die Anwendungsgebiete sind verschiedenster Natur, das Prinzip bleibt immer dasselbe: Das Epprecht-Viscometer mißt die Viskosität augenblicklich, überträgt die Werte im selben Moment auf einen elektrischen Fernanzeiger oder Fernschreiber und reguliert die Viskosität auf den gewünschten Wert.

Chronique Chronik Cronaca

Professor Dr. ROBERT HALLER, der weit über die Grenzen unseres Landes hinaus bekannte Chemiker-Colorist, ist in Riehen bei Basel in seinem 81. Lebensjahr verschieden. Der Verstorbene wirkte an den Technischen Hochschulen von Dresden und Zürich sowie als Mitarbeiter der Ciba.

Dr. J. E. BRANDENBERGER, der Erfinder des Cellophans, ist in Pfäffikon (Zürich) im Alter von 82 Jahren gestorben.

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Advances in Cancer Research, Vol. 2. Herausgeber J. R. GREENSTEIN und A. HADDOW. 550 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 11.00. – Der vorliegende zweite Band der *Cancer Research* ist wie der erste eine Gemeinschaftsarbeit von dreizehn sehr bekannten Autoren, vorwiegend aus angelsächsischen Ländern, welche in zehn in sich geschlossenen Abhandlungen die Probleme der Carcinogenesis, des Tumormetabolismus, der Genetik und der Therapie behandeln. Hierbei ist besonderes Gewicht auf die experimentelle Krebsforschung gelegt und die neueste, besonders englisch geschriebene Literatur sehr weitgehend berücksichtigt worden. Den Chemiker werden ganz besonders die Abschnitte über die carcinogenen Substanzen, ihre Reaktionen mit Makromolekülen (ALEXANDER) und die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und carcinogener Wirkung (BADGER) interessieren, in denen neben einer sehr gründlichen Übersicht, soweit konkretere Vorstellungen entwickelt werden konnten, auch tiefergehende theoretische Angaben zu finden sind. Großes Interesse wird der Chemiker auch dem Abschnitt über Chemotherapie (STOCK) entgegenbringen, in welchem die zahlreichen mitoseaktiven Stoffe, wie besonders Carbamate, Steroide, Folsäureanalogа und «Senfgas»-Derivate, eingehend besprochen werden. Der Abschnitt über Krebserzeugung durch ionisierende Strahlungen (BRUES) berücksichtigt den neuesten Stand der Strahlenbiologie und stellt gewissermaßen die Verbindung her zu den mehr biologisch orientierten Abhandlungen, welche, soweit das durch den Referenten beurteilt werden kann, einen hohen Stand aufweisen und dem entsprechenden Fachmann wertvollste Informationen und Anregungen bieten werden. Jeder Abschnitt ist mit einem reichhaltigen Literaturverzeichnis mit besonderer Berücksichtigung der englisch geschriebenen Literatur versehen, welches von jedem in dem besonderen Gebiet tätigen Forscher wärmstens begrüßt werden wird. W. MINDER

Soap Manufacture, Vol. I. Von A. DAVIDSOHN, E. J. BETTER und J. DAVIDSOHN. Interscience Publishers, Inc., New York 1953. XII + 525 Seiten. Gebunden $ 12.50. – Dieses Buch ist der erste Band einer Serie von Monographien über Fette und Öle. Die vier Hauptteile handeln von den theoretischen Grundlagen, den Rohstoffen und den *builders*, dem praktischen Sieden und Seifenspezialprodukten. Das gut ausgestattete Buch behandelt eine Fülle verschiedenen Materials in einer systematischen Gliederung, die das Zurechtfinden erleichtert. Der Inhalt kann nicht in kurzer zusammenfassender Form angegeben werden. Er reicht von der Micelltheorie und den physikochemischen Grundlagen des Seifensiedens über die verschiedenen chemischen Zusätze, den anorganischen und organischen Rohstoffen, Bleichmitteln, Fetthärteverfahren und Herstellung der Fettsäuren bis zu den verschiedenen Verseifungsverfahren, Lösungsmittelseifen, Shampoos und Medizinalseifen. Die Autoren haben zweifellos viel Arbeit für dieses Buch aufgewendet, doch kann man sich des Eindruckes nicht erwehren, daß das Buch für amerikanische Verhältnisse besser zugeschnitten ist als für europäische. Wenn man es mit einem der vielen veralteten Werke vergleicht, so enthält es weniger praktische Hinweise auf das eigentliche Seifensieden, weniger Angaben über die im Mittelbetrieb verwendeten apparativen Hilfsmittel als die älteren mitteleuropäischen Bücher dieser Art. Die zitierte Literatur enthält neben viel wertvollen Hinweisen auch manche veraltete oder unwichtige Angaben. Vielleicht wohnen wir durch dieses Buch einem Vorgang bei, der das Wissen des Seifensieders um kolloidchemische Vorgänge und um die Aufbaustoffe für Seife höher stellt als die handwerkliche Praxis, auf welche die Seifenherstellung noch immer großteils beruht? Der Rezensent weiß aus eigener Erfahrung, daß es in fast jedem Buch Lapsi gibt, so auch in diesem. DAVIDSON et al. geben z. B. das Molekulargewicht von Natriumhexametaphosphat auf die zweite Dezimale genau an, wiewohl man nicht einmal die Größenordnung der aggregierten Moleküle und ihre Struktur genau kennt; Lignin als Seifenzusatz ist sicher mehr patentrechtliche Theorie als Praxis; und daß z. B. Tripolyphosphat grundsätzlich andere, nicht komplexbildende Eigenschaften im Vergleich mit Metaphosphaten aufweisen soll, ist äußerst gewagt zu behaupten. Das Fehlen eines Autorenregisters kann gegen anderes, was wir uns von einem Buch über die Herstellung der Seife wünschen und erwarten, leicht verschmerzt werden. H. STÜPEL

Molecular Theory of Gases and Liquides. Von J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS und R. B. BIRD. XXVI + 1219 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. $ 20.00. – Das vorliegende Buch gibt auf etwas mehr als 1200 Seiten eine wohl vollständige und in der Behandlung quantitative Darlegung der bisher entwickelten theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten. Die Erfassung der genauen Eigenschaften der realen Gase ist bekanntlich deswegen schwierig, weil die Anziehungs- und Abstoßungskräfte von den Abständen zwischen den Molekülen und von deren gegenseitiger Orientierung in zwar nicht sehr empfindlicher, aber doch merkbarer und schwer quantitativ erfaßbarer Weise abhängen. – In einem ersten Teil wird die statistisch-mechanische Theorie der Zustandsgleichung unter Darlegung sowohl der klassischen Statistik als auch der Quantenstatistik entwickelt, in einem zweiten Teil die Eigenschaften bewegter Gase, also im wesentlichen die Transportprobleme, während in einem dritten Teil die zwischenmolekularen Kräfte, ebenfalls unter Entwicklung sowohl der klassischen als auch der quantentheoretischen Theorien, besprochen werden. Da wie erwähnt der mathematischen Entwicklung der Ansätze besonderes Gewicht gegeben wird, stellt das Studium des Buches einige Anforderungen an die diesbezügliche Aufnahmefähigkeit und Vorbildung des Lesers. Das Buch kann daher demjenigen, der sich ernsthaft mit der theoretischen Durcharbeitung des Gebietes und dabei auch mit den spezielleren Fragen befassen will, sehr empfohlen werden, weniger aber demjenigen, der sich rasch und in groben Zügen über die Phänomene orientieren möchte. W. KUHN

Handbuch der Drogenkunde. Band 4: *Herbae*. Von F. BERGER. XI + 609 Seiten. Wilhelm Maudrich, Wien 1954. Gebunden Fr. 55.–. – Trotz schwerer Erkrankung gelang es dem Verfasser, den vierten Band der Drogenkunde zum vorgesehenen Termin herauszugeben. Über 200 Kräutersorten (Herbae) wurden sehr eingehend beschrieben. Neben den lateinischen sind alle deutschen und sogar Mundart-Bezeichnungen der Kräuter aufgeführt. Dadurch wird das Aufsuchen bestimmter Kräuter sehr erleichtert und Verwechslungen auf ein Minimum beschränkt. Der morphologischen Umschreibung, die mit Bildermaterial ergänzt wird, folgt ein Abschnitt über wirksame Inhaltsstoffe und deren chemische Formulierung. Nachweismethoden und Angaben über die therapeutische Verwendung der Droge runden jeden einzelnen der über 200 Abschnitte ab. Äußerst wertvoll muß der Einbau der diversen Bestimmungsschlüssel eingeschätzt werden, der dem Fachbearbeiter die Prüfung auf Echtheit der Droge sehr erleichtert. Nicht unerwähnt darf das rund 2000 Nummern umfassende Literaturverzeichnis bleiben, das dem Wissenschafter enorm

zeitraubende Nachforschungsarbeiten in der Literatur erspart. Der nun vorliegende vierte Band ist ebenso wertvoll wie die übrigen. Möge es dem Verfasser beschieden sein, das vollständige Werk (6 Bände) so vollenden zu können, daß es zur zuverlässigsten in deutscher Sprache erscheinenden Dokumentation der Drogenkunde wird. Das Werk ist allen Fachbearbeitern zum Studium zu empfehlen.

E. MÄNKI

X-Ray Diffraction Procedures (for Polycrystalline and Amorphous Materials). Von H.P. KLUG und L.E. ALEXANDER. XIII + 716 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 15.00. – Die meisten Lehrbücher über kristallographische Röntgenmethoden behandeln die für Strukturbestimmungen an Einkristallen auszuführenden Röntgenmethoden sehr eingehend, die an polykristallinem Material anwendbaren nur relativ kurz. Diese besitzen jedoch gerade für die Chemie eine große Bedeutung, so daß es zu begrüßen ist, wenn in diesem Werke erstmals die an kristallinen Pulvern und amorphen Substanzen anwendbaren Verfahren erschöpfend behandelt werden. – Nach einem einführenden Kapitel über die kristallographischen Grundbegriffe und die Erzeugung von Röntgenstrahlen sowie deren Beugung an Kristallen werden die sogenannten Pulvermethoden ausführlich besprochen. Die üblichen Aufnahmekameras mit ihren Vor- und Nachteilen sind sodann erläutert und durch viele experimentelle Ratschläge ergänzt, so daß jeder Leser zahlreiche nützliche Winke entnehmen kann. Insbesondere die erstmalige ausführliche Zusammenstellung der Aufnahmetechnik und Erfahrungen mit GEIGER-Zähler-Diffraktometern erscheint uns wertvoll, da diese Methode die älteren, mit photographischen Filmen arbeitenden Verfahren zum Teil zu verdrängen beginnen. – Der zweite Teil des Buches behandelt die Auswertung der Pulveraufnahmen für die Identifikation der Kristallarten und Gemischanalysen (vgl. Chimia *8*, 165–75, 1954), die Gitterkonstantenbestimmung, und zwar auch die Methoden der Präzisionsbestimmung sowie die Korngrößebestimmung. Hierauf folgt eine ebenso ausführliche Besprechung der Untersuchung von amorphen Substanzen und der Kleinwinkelmethoden (Korngröße- und Langperiodenbestimmung), die in Lehrbüchern noch kaum je zusammengefaßt wurden. Einige Vorschläge für die Einrichtung von Röntgenlaboratorien sowie mathematische Tabellen vervollständigen das Werk, das ein wertvolles Lehr- und Nachschlagebuch für alle jene ist, welche die Röntgenmethoden in Chemie und Physik anzuwenden haben. Die zahlreichen Beispiele, welche im Text eingeflochten sind, führen den Anfänger mühelos in die Methoden ein, und die vielen Angaben über die praktische Durchführung der Versuche machen dem Fachmann die großen Erfahrungen der Autoren zunutze. Das Buch kann daher jedem empfohlen werden, der sich in die angewandte Röntgenographie einarbeiten will oder bereits auf diesem Gebiete tätig ist.

W. EPPRECHT

Handbook of Cosmetic Materials. Von L. GREENBERG und D. LESTER. XII + 455 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.50. – Zahlreiche kosmetische Handbücher enthalten eine lexikonartige Zusammenstellung der kosmetischen Wirk- und Hilfsstoffe, in welchen ihre Eigenschaften und ihre Verwendung zur Schönheitspflege angegeben sind; keines aber berücksichtigt in einem solchen Ausmaße wie dieses Buch und mit derartig gründlicher Anführung von über 2500 Literaturstellen die Toxizität und die dermatologischen Wirkungen der zahlreichen kosmetischen Substanzen. Damit füllt dieses Buch eine wichtige Lücke aus und hilft gegen die Unbedenklichkeit ankämpfen, mit denen weniger seriöse Kosmetiker ihre Produkte zusammenstellen, um ihnen ein möglichst befriedigendes ästhetisches Aussehen zu verleihen, ungeachtet der Verträglichkeit der Stoffe und der Möglichkeiten zu Allergien. Eine solche tiefschürfende Anführung dermatologischer Gesichtspunkte setzt eine gewisse Kenntnis der Haut und ihrer Funktionen voraus, die in knapper, aber doch wesentlicher Form in einem einleitenden Kapitel vermittelt werden. Zweifelsohne bildet dieses Buch eine wichtige Ergänzung jeder kosmetischen Bibliothek.

K. MÜNZEL

Anwendung des Ähnlichkeitsgrundsatzes in der Verfahrenstechnik. Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen, Band 3. Von W. MATZ. VIII + 115 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Broschiert DM 13.50. – Die auf den Gesetzen von FROUDE und von REYNOLDS beruhende Ähnlichkeitstheorie hat im letzten Jahrhundert erstmals im Schiffsbau, dann in neuerer Zeit bei Strömungsproblemen aller Art Anwendung gefunden. Heute wird sie auch von der chemischen Technik vielfach als Hilfsmittel in Anspruch genommen, um Messungen am Modell als Grundlagen für die Großausführung chemischer Verfahren zu benützen. Der 3. Band der «Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen» behandelt nun die Anwendung des Ähnlichkeitsgrundsatzes auf die Verfahrenstechnik in Theorie und Praxis. Die Theorie stützt sich auf Stoffwerte, auf Differentialgleichungen oder auf die Dimensionslehre, wobei sie sich außer auf apparative Probleme auch auf thermodynamische und chemische Vorgänge anwenden läßt. – Den theoretischen Ausführungen schließen sich als Hauptteil des Werkes die Beispiele aus der Verfahrenstechnik an. Die statische Ähnlichkeit findet Anwendung bei der Berechnung von Antriebsvorrichtungen, aber auch von Druckgefäßen. Anwendungsgebiete der dynamischen Ähnlichkeit sind die Rührvorgänge und die Flüssigkeitsströmung in Leitungen. Für die thermodynamische Ähnlichkeit werden Zahlenbeispiele für den allgemeinen Wärme- und Stoffaustausch gegeben, z. B. für Kühler, Vorwärmer und Wärmeaustauscher. Bei den chemischen Reaktionen scheint die Anwendung des Ähnlichkeitsgrundsatzes, mit der Gleichgewichtskonstanten als Kenngröße, noch weniger entwickelt zu sein als auf den vorher erwähnten Gebieten: die Beispiele beschränken sich hier auf einige Reaktionen zur Herstellung von Zwischenprodukten für Kunststoffe. – In gutem Zusammenhang von Theorie und praktischer Anwendung wird im vorliegenden Werk ein Gebiet behandelt, das man zu den Grundlagen der Verfahrenstechnik zählen darf.

A. BIELER

Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen. Von R. LÜDE. Dritte, verbesserte Auflage. XII + 299 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1954. Gebunden Fr. 15.45. – Das in der Reihe der Technischen Fortschrittsberichte in neuer Auflage erschienene Werk will nicht ein Handbuch der Fett- und Ölindustrie sein, sondern über deren Fortschritte in neuerer Zeit berichten. Daß diesen Erkenntnissen jeweilen eine Übersicht über die Entwicklung und die Probleme der einzelnen Teilgebiete vorangeht, darf als Vorzug des Werkes betrachtet werden. Dieses behandelt in eingehender Weise die pflanzlichen Fette und Öle vom Standpunkt des deutschen Ölfruchtanbaues aus, wobei der Betriebskontrolle in den Ölmühlen besondere Berücksichtigung eingeräumt wird. Demgegenüber sind die Kapitel über die tierischen Fette und Öle, die fettlöslichen Vitamine und die synthetische Fettbildung eher als Anhang zu betrachten. Die Verfahren sind auch durch gute Schemata dargestellt und die Apparate durch zahlreiche Abbildungen veranschaulicht. Der Fachmann wird in den Tabellen der Kennzahlen wichtiger Rohstoffe und Produkte sowie im systematisch angelegten Verzeichnis der neueren Literatur praktisch brauchbare Angaben finden.

A. BIELER

Antibiotika-Fibel. Indikation und Anwendung der Chemotherapeutika und Antibiotika. Von A.M. WALTER und L. HEILMEYER. VII + 813 Seiten. Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954. Gebunden DM 79.–. – Auf über 800 Seiten werden von den beiden Autoren alle Kenntnisse und neuesten Forschungsergebnisse über Sulfonamide und Antibiotika in klarer und übersichtlicher Weise zusammengestellt. Das ausgedehnte Gebiet der modernen Therapie erfährt in diesem Werk eine meisterhafte Darstellung, so daß der praktische Arzt, der Spezialist, der Bakteriologe und Chemiker jede ihn interessierende Einzelheit innerhalb kürzester Frist finden kann. Nach jedem Kapitel sind die wichtigsten Arbeiten aus der Weltliteratur nach Autoren erwähnt. – Die Herausgeber besprechen in einem ersten, allgemeinen Teil die Grundlagen der Therapie mit Sulfonamiden und Antibiotika. Dabei werden alle bekannten Antibiotika in einzelnen Kapiteln bearbeitet, wobei speziell ihre Eigenschaften, chemischen Zusammensetzungen, Anwendungsmöglichkeiten, Dosierungen usw. dargelegt werden. Die Autoren verweisen auf die Kombinationstherapie und in einem Extrakapitel ausführlich auf bakteriologische Untersuchungen vor und während der Chemotherapie. Die wichtige Frage der Resistenzprüfung und Empfindlichkeitsreaktion der einzelnen Bakterien wird ausführlich erläutert. Die ganze Arbeit wird durch sehr übersichtliche, tabellarische Zusammenstellungen vervollständigt. – In einem zweiten, klinischen Teil wird die Therapie mit Sulfonamiden und Antibiotika bei den Infektionskrankheiten und bakteriellen Infektionen beim Menschen dargestellt. Aus der Fülle der neuesten Literatur über die Chemotherapie und aus eigenen Erfahrungen stellen die Autoren die wichtigsten Ergebnisse für die menschliche Therapie zusammen. Im Kapitel Infektionskrankheiten werden außerdem die neuesten Ergebnisse der Immunotherapie und -prophylaxe erwähnt. In diesem Kapitel findet man eine ausführliche tabellarische Zusammenstellung über Ätiologie, Verlauf, Nachweis, Therapie aller beim Menschen vorkommenden Infektionskrankheiten. In den Spezialkapiteln über bakterielle Infektionen in Chirurgie, Geburtshilfe und Gynäkologie wird darauf hingewiesen, daß die Indikationsgrenzen trotz der Therapieerfolge mit Chemotherapeutika immer wieder genau beachtet werden müssen. – Das Buch ist im wahren Sinne des Wortes eine hervorragende Fibel, in der jeder auf diesem Gebiet tätige Forscher und Arzt Aufklärung über die ihn interessierenden Fragen findet.

A. SPUENG

Einführung in die Atomphysik. Von W. FINKELNBURG. Dritte, umgearbeitete und erweiterte Auflage. XI + 545 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 44.–. – In anschaulicher Art und Weise versteht FINKELNBURG den Leser ausgezeichnet in die moderne Atomphysik einzuführen. Es werden in diesem Buch die Grundlagen der Physik der Atomhülle und des Kernes besprochen. Dabei sind die physikalischen Tatsachen wellenmechanisch und quantentheoretisch gut verständlich gedeutet, und der Leser erkennt, wie wichtig Wellenmechanik und Quantentheorie in Physik und Chemie geworden sind. Viele Leser werden von der einwandfreien Darstellung der modernen Physik (Atome, Ionen, Elektronen, Atomkerne und Photonen; Atomspektren und Atombau; die quantenmechanische Atomtheorie; die Physik der Atomkerne; Physik der Moleküle; Festkörper, Atomphysik) sicher vieles lernen können, und das Buch kann bestens empfohlen werden.

O. HUBER

Anstrichmängel und Anstrichschäden, ihre Ursache und Verhütung. Von M. HESS. XIV + 516 Seiten. Zweite, verbesserte und wesentlich erweiterte Auflage. Berliner Union, Stuttgart 1954. Gebunden Fr. 85.80. – So bedeutend die Anstrichtechnik zum Schutze von Baustoffen der verschiedensten Art ist, so weittragend sind vielfach auch die wirtschaftlichen Einbußen bei Anstrichschäden, die auf fehlerhafte Anwendung oder auf Mängel im Anstrichstoff selbst zurückzuführen sind; so beispielsweise beim Versagen von Rostschutzanstrichen an Großobjekten, wie Brücken, bei Fassadenanstrichen, aber auch bei der industriellen Fertigung von Serienprodukten vom Auto bis zum Spielzeug, in der Möbelindustrie usw. Da neben der Qualität des Anstrichstoffes an sich zahlreiche weitere Faktoren das Verhalten eines Anstrichs maßgebend beeinflussen, ist die Beurteilung eines Schadens selbst für den Fachmann vielfach recht schwierig. – Im vorliegenden Buch sind die hauptsächlichsten Mängel, die an Anstrichstoffen oder an ausgeführten Arbeiten auftreten können, sowie deren mögliche Ursachen zusammengestellt. Das Werk gliedert sich in vier Abschnitte nach Fehlern, die sich beim Lagern, beim Verarbeiten, kurz nach der Verarbeitung und solchen, die sich erst im praktischen Gebrauch der gestrichenen Objekte bemerkbar machen. Jeder Abschnitt ist in der Regel in Beschreibung des Mangels, in Frage kommende Ursachen und Abhilfemaßnahmen eingeteilt, wobei stets Hinweise auf andere, möglicherweise mit dem gleichen Problem in Zusammenhang stehende Abschnitte angebracht sind. Der Gebrauch des Nachschlagewerkes wird durch ein umfangreiches Stichwortverzeichnis wesentlich erleichtert. – Das Buch bietet allen jenen, die sich mit der Beurteilung von Anstrichschäden befassen, eine unschätzbare Hilfe. Da sich beim Studium des gesammelten großen Erfahrungsmaterials zahlreiche Fehlerquellen zum vorneherein ausschalten lassen, kann das Werk aber auch allen Herstellern und Verbrauchern von Anstrichstoffen bestens empfohlen werden.

M. HOCHWEBER

Einführung in die Physik, 3. Band: *Optik und Atomphysik*, 9. Auflage. Von R. W. POHL. VIII + 356 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 29.70. – Die Physiklehrbücher von R. W. POHL, welche die elementaren Gesetze der Physik schön darstellen, sind wohlbekannt und geschätzt. Sie vermitteln viel experimentelles Material und setzen wenige Kenntnisse in Mathematik voraus; dadurch steigt ihre Bedeutung für den Anfänger. Das vorliegende Buch übersteigt diesen Rahmen. Es enthält das persönliche Arbeitsgebiet von R. W. POHL, die Optik, und der Leser kann sich schon tiefere Kenntnisse auf diesem Gebiete aneignen. Besonders vorteilhaft ist die Erweiterung des Inhaltes, indem die atomistische Auffassung der Materie sehr schön dargestellt wird.

O. HUBER

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik. XX. Band 1953. Herausgegeben von W. HUSMANN. 336 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 24.80. – In zwangsloser Folge bezweckt das Jahrbuch die Herausgabe von einzelnen Abhandlungen über aktuelle Probleme der Wasserchemie, Wasserbiologie und Reinigungstechnik. Das Werk wird besonders interessant für Wasser- und Abwassertechnik, indem von bekannten Fachspezialisten neue Arbeiten aus ihrem Spezialgebiete in klarer Form und mit den wichtigsten Literaturangaben vermittelt werden. Naturwissenschafter, Hygieniker und technische Chemiker werden aus dem Werke wertvolle Anregungen und Erkenntnisse schöpfen.

O. GÜBELI

Organic Peroxides. Von A. V. TOBOLSKY und R. B. MESROBIAN. X + 197 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 5.75. – Das erste Drittel dieser von den beiden amerikanischen, aus der Hochschule stammenden Autoren verfaßten Monographie behandelt die präparative Herstellung organischer Peroxyde. Dieses Kapitel stellt infolge der übersichtlichen Gliederung der Herstellungsverfahren nach der Natur der zu synthetisierenden Peroxyde (Hydroperoxyde, Dialkyl- und Diarylperoxyde, Persäuren, Diacylperoxyde und Peroxyabkömmlinge von Carbonylverbindungen) und der zahlreichen Literaturzitate wegen (etwa 160) eine wertvolle Übersicht über dieses präparative Gebiet dar. Anschließend folgen einige Angaben über die analytische Bestimmung der Peroxyde. Der zweite Teil des Buches ist den reaktiven Eigenschaften von Peroxyden, namentlich ihrer homolytischen und heterolytischen Zersetzung gewidmet, vor allem des Di-t-butylperoxyds, des Dibenzoylperoxyds und ihrer Verwandten. Das Hauptgewicht legen hier die Autoren auf die analytische und kinetische Verfolgung der Spaltungsreaktionen und die Schlüsse, die hieraus in bezug auf mögliche Reaktionsmechanismen gezogen werden können. Dies trifft auch für das letzte Kapitel zu, das die besondere Rolle der Peroxyde als Anreger von Vinyl-Polymerisationsreaktionen zum Gegenstand hat. Das vom Verlag gut ausgestattete, von den Verfassern in klarem und frischem Text abgefaßte Buch schließt mit Tabellen über physikalische und explosive Eigenschaften von Peroxyden. Die wichtige präparative Seite der Peroxyde, die in ihrer Verwendung als Oxydations- und Dehydrierungsmittel, als Reagenzien zur Einführung von Alkylgruppen sowie als Induktoren für zahlreiche Substitutions- und Polymerisationsreaktionen liegt, findet demnach keine Besprechung. Als Werk aber, das nur spezielle Aspekte der Chemie organischer Peroxyde behandelt, kann es zur Anschaffung empfohlen werden.

H. SCHMID

Synthetic Methods of Organic Chemistry, Vol. 8. Von W. THEILHEIMER. XV + 508 Seiten. Verlag S. Karger, Basel und New York 1954. Gebunden Fr. 73.95. – Die *Synthetic Methods of Organic Chemistry* von W. THEILHEIMER sind schon so bekannt und eingebürgert, daß an dieser Stelle nicht nochmals auf die allgemeine Bedeutung des Werkes hingewiesen werden muß. In erfreulicher Promptheit ist nun der achte Band erschienen, der neu entwickelte, verbesserte oder wenig bekannte ältere Methoden, die in den Jahren 1951 bis 1953 publiziert worden sind, referiert. Die über 950 Referate der einzelnen Verfahren bzw. Verfahrensstufen aus den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie erlauben eine rasche Orientierung hinsichtlich Reaktionsbedingungen und Ausbeuten; zum Nacharbeiten muß wohl in den meisten Fällen die Originalliteratur konsultiert werden. Von neueren wichtigen Methoden sind – um ein Beispiel herauszugreifen – die Herstellung von Chloriden aus reaktionsträgen Alkoholen mit Hilfe der Triphenylphosphit-Methode und die Bereitung von Aldehyden durch Lithiumaluminium-Reduktion von Säureaniliden aufgeführt. Andere, wie z. B. die Herstellung von β-Diketonen aus Säureanhydriden und Ketonen und die REPPEschen Carbonylierungsreaktionen fehlen noch, werden aber zweifellos im nächsten Band erscheinen. Das Auffinden der Reaktionen ist anhand der symbolischen Reaktionsformelzeichen oder des ausführlichen, die Bände 6–8 umfassenden, mit einem deutschen Schlüssel versehenen Formelregisters leicht gemacht. Im vorliegenden Band ist zum erstenmal ein kleines Kapitel «Trends in Synthetic Organic Chemistry» aufgenommen, das auf neueste allgemeine Methoden hinweist, die in den Hauptteil nicht mehr einbezogen werden konnten. Der Verlag hat das ziemlich teure Buch wiederum ansprechend ausgestattet.

H. SCHMID

Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 7.–9. Lieferung. Von G. BRAUER. Je 160 Seiten. Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1953. Geheftet je DM 21.–. – Die 7. *Lieferung* bringt zunächst den Schluß des von G. BRAUER verfaßten Abschnittes über Nb und Ta. Das steigende Interesse an Nb und Ta kommt darin deutlich zum Ausdruck. F. HEIER und J. DEHNERT behandeln im 24. Abschnitt Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran. Die komplexen Chromverbindungen erfahren eine besondere Berücksichtigung, während die erhöhte Aktualität des Urans weniger zum Ausdruck kommt. Der 25. Abschnitt über Mangan (17 Seiten) ist von H. LUX verfaßt. Er trägt der sich rasch entwickelnden Chemie der Mangunoxyde nur in begrenztem Umfang Rechnung. Im 26. Abschnitt (10 Seiten) bespricht O. GLEMSER die Herstellung von Rh und seinen Verbindungen. Die Lieferung schließt mit den ersten Seiten des 27. Abschnittes über Eisen (verfaßt von H. LUX). – Die *8. Lieferung* beginnt mit dem Rest von Abschnitt 27 (Eisen von H. LUX). Man vermißt in diesem Abschnitt einige in verschiedener Hinsicht interessante Verbindungen, wie z. B. die schwerlöslichen Cyanoferrate und Eisenoxydpigmente. Der 28. Abschnitt über Kobalt und Nickel (35 Seiten) ist von O. GLEMSER verfaßt. Aus der Unzahl komplexer Co^{III}-Komplexe ist eine weise Auswahl getroffen worden. Begrüßenswert ist es, daß insbesondere beim Nickel auch die präparative Herstellung von Kristallverbindungen zu ihrem Rechte kommt. Kapitel II des ganzen

Handbuches kommt mit Abschnitt 29 (Platinmetalle von P. Haas, 42 Seiten) zum Abschluß. Im Kapitel III kommen eine Reihe spezieller Stoffgruppen zur Behandlung. Der 1. Abschnitt (von R. Fricke und R. Wagner) beginnt mit adsorptiv und katalytisch aktiven Stoffen. Nach einer kurzen Einführung über das Wesen aktiver Stoffe wird die Herstellung von aktiven Metallen, Hydroxyden und Oxyden besprochen. Im 2. Abschnitt behandelt R. Scholder die von diesem Autor so stark geförderte präparative Herstellung der Hydroxosalze. B. Grüttner und G. Jander besprechen im 3. Abschnitt die Gewinnung von Iso- und Heteropolysäuren und ihrer Salze. – Die 9. und letzte *Lieferung* beginnt mit dem 4. Abschnitt über radioaktive Präparate von E. Erbacher. Es wird darin die Herstellung einer kleinen Auswahl natürlicher oder künstlich radioaktiver Atomarten, die als Indikatoren für verschiedene Untersuchungszwecke von Bedeutung sind, in praktisch reinem Zustand beschrieben. Im nächsten, 5. Abschnitt bespricht E. Tiede die Herstellung von Leuchtpräparaten. Der Gewinnung von Carbonylen und Nitrosylen sowie ihrer Derivate ist der 6. Abschnitt gewidmet. Er ist von F. Seel, einem Mitarbeiter von W. Hieber, dem großen Förderer dieses Gebietes, verfaßt. Im 7. und letzten Abschnitt des Werkes behandelt G. Brauer die Herstellung von Legierungen und intermetallischen Verbindungen. Mit Rücksicht auf den großen Umfang des Gebietes werden die allgemeinen Verfahren beschrieben und nur vereinzelt auf die Herstellung spezieller Legierungen (z. B. Amalgame) eingegangen. – Der letzten Lieferung sind auch das Vorwort, das Inhaltsverzeichnis, ein Formelregister, ein Substanzregister und ein technisches Register sowie einige Berichtigungen und Ergänzungen beigefügt. Nachdem das ganze Werk vorliegt und nachdem nun auch aus dem Vorwort die bei der Abfassung wegleitenden Gesichtspunkte zu entnehmen sind, erscheint eine zusammenfassende Würdigung am Platze. Der Plan zu diesem Handbuch geht auf das Jahr 1941 zurück. Das Werk sollte, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, die Mehrzahl aller wissenschaftlich interessanten und didaktisch wichtigen Verbindungen enthalten. Dagegen sollten alle solchen Präparate unberücksichtigt bleiben, die entweder übliche Handelsware sind oder zu deren Darstellung lediglich die allereinfachsten Grundoperationen der Chemie angewendet zu werden brauchen. Im großen ganzen darf die Auswahl als glücklich bezeichnet werden. Die bei der Besprechung der 5. Lieferung gemachten Bemerkungen (vgl. Chimia *6*, 295, 1952), daß die Kristallverbindungen und ihre Besonderheiten zu wenig Berücksichtigung fanden, gilt zum Teil wenigstens auch für die folgenden Lieferungen. In Kapitel III werden allerdings einige Stoffgruppen behandelt (vgl. Abschnitte 1, 5 und 7), die einen gewissen Ausgleich schaffen. Besonders wertvoll an diesem Handbuch sind zweifellos die klaren Beschreibungen und Illustrierungen der apparativ anspruchsvolleren präparativen Methoden. Die Chemiker, die sich mit der Herstellung anorganischer Präparate zu befassen haben, sind dem Herausgeber und seinen Mitarbeitern für dieses Werk zu großem Dank verpflichtet.

W. Feitknecht

A New Periodic Table of the Elements. Von S. I. Tomkeieff. 32 Seiten. Chapman & Hall, Ltd., London 1954. Geheftet 10 s. – Für die tabellarische Darstellung des periodischen Systems sind eine Reihe verschiedener Formen empfohlen worden (rechteckige, schnecken- und spiralförmige). Hauptanliegen der Schrift von Tomkeieff ist es, zu zeigen, daß einige der Nachteile der rechteckigen Darstellung bei Wiedergabe auf einem abgestumpften Kegel verschwinden. Nebstdem werden einige Anwendungen der spiralförmigen periodischen Tabelle demonstriert. Wertvoll sind die einleitenden allgemeinen Erörterungen über das periodische System und den Schalenbau der Atome sowie eine vollständige Tabelle der Elemente und deren wichtigsten Eigenschaften. W. Feitknecht

Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz in der chemischen Industrie. Von Karl Erb. 39 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1954. Kartoniert DM 3.80. – Die Aufzählung der deutschen Arbeitsschutz-Institutionen und -Verordnungen sowie die auszugsweise Wiedergabe der entsprechenden Vorschriften bilden den Hauptinhalt der Broschüre. Sie besitzen für die hiesigen Verhältnisse keine gesetzmäßige Bedeutung. Der praktische Teil wird auf rund vier Seiten behandelt. Er befaßt sich vorwiegend mit den Ursachen von mechanischen Verletzungen, wohingegen die Schädigungsmöglichkeiten durch Chemikalien nur nebensächlich erwähnt werden unter Hinweis auf die Spezialliteratur. A. Ebert

The Alkaloids. Chemistry and Physiology. Vol. IV. Herausgeber: R. H. F. Manske und H. L. Holmes. X + 357 Seiten. Academic Press Inc., Publishers, New York 1954. Gebunden $ 8.50. – Abgesehen von einer 9 Seiten umfassenden Arbeit von Dalma über die Erythrophleumalkaloide und einem ausführlichen Bericht von E. S. Stern über die nur Ansätze zu einer konstitutiven Aufklärung zeigenden *Aconitum*- und *Delphinium*-Alkaloide ist der vorliegende Band, der jedem Forscher auf diesem Gebiet willkommen sein wird, den Isochinolinalkaloiden gewidmet. Dem Hauptteil des Buches wird dadurch eine Einheitlichkeit gewahrt, die dem vorausgehenden Band mit seinen verschiedenartigen, zueinander in keiner Beziehung stehenden Kapiteln noch abging. Mit Ausnahme von Reti, der «über die einfachen Isochinolinalkaloide» und «Cactenalkaloide», die inhaltlich in ein Kapitel gehörten, berichtet, sowie von A. Burger, der die Benzylisochinolinalkaloide bearbeitet hat, ist die Abfassung der übrigen Kapitel in der Hauptsache Manske selbst zu verdanken. Entweder stammen sie von Manske allein, der u.a. mit der Erforschung der Alkaloide der *Corydalis-*, *Dicentra-* und *Glaucium*-Arten sowie zahlreicher anderer Pflanzen selbst eine enorme wissenschaftliche Arbeit geleistet hat, oder sie sind von ihm zusammen mit einem Mitarbeiter – W. R. Ashford für die Protoberberine und Jaroslav Stanek für die Phtalidisochinolinalkaloide – verfaßt oder es gehört der Bearbeiter (im Falle der Bisbenzylisochinolinalkaloide Marshall Kulka) dem Mitarbeiterstab Manskes im Dominion-Gummi-Forschungslaboratorium in Guelph, Ontario (Kanada), an. Was aber vor allem die im erwähnten Hauptteil des vorliegenden vierten Bandes bearbeitete Materie zu einer Einheit von seltener Geschlossenheit zusammenschweißt, das ist die Abstammung aus gemeinsamen Grundformen. In der Tat läßt sich kaum irgendwo die Biogenese, die den Ariadnefaden durch das Labyrinth der Alkaloide darstellt, so klar verfolgen wie gerade hier, wo Tyrosin, Oxytyrosin und Dioxytyrosin als Stammsubstanzen von weit über hundert Alkaloiden betrachtet werden können. An die durch Decarboxylierung aus den erwähnten Aminosäuren gebildeten, von Reti im dritten Band besprochenen β-Phenyläthylamine knüpft daher auch Manske im kurzen, einleitenden Kapitel über «Die Biosynthese von Isochinolinen» an, und die ausführliche Behandlung der erwähnten Abschnitte gestattet die Weiterentwicklung der verschiedenen interessanten Gesichtspunkte, die in dieser Einleitung skizziert sind. So wandelt der Ringschluß mit Formaldehyd und Acetaldehyd die betreffenden β-Phenyläthylamine in die vornehmlich den Cactenalkaloiden zugehörigen einfachen Isochinolinalkaloide um, während das Eingreifen des 3,4-Dioxy-Phenylacetaldehyds in Aminogruppe und Kern des 3,4-Dioxy-Phenyläthylamins zum Norlaudanosin führt. Dessen methylierte und methylenisierte Derivate repräsentieren wiederum die Vorläufer der aus ihnen durch Dehydrierung gebildeten, von Manske selbst behandelten Aporphinalkaloide, wie Glaucin, Dicentrin, Corydin, Corytuberin und zahlreiche analog konstituierte Verbindungen. Auch geben freie Hydroxyle jenen Vorläufern von der Art des Norlaudanosins und Norcoclaurins die Möglichkeit, durch eine oder mehrere Diphenyläther-verknüpfungen zu den Bisbenzylisochinolinalkaloiden aufzusteigen, zu denen unter anderm die Curarepfeilgifte, wie Curin und Tubocurarin, gehören. Leider erlaubt es der Raum nicht, auf die übrigen interessanten Kapitel einzugehn. Gertrud Woker

Reports on the Progess of Applied Chemistry, Vol. XXXVIII, 1953. 989 Seiten. Verlag: Society of Chemical Industry, London. – Die Einteilung dieser wichtige Zeitschriftenartikel und Patente sowie analytische Arbeiten und wirtschaftliche Angaben umfassenden, von Spezialisten geschriebenen Fortschrittsberichte ist im wesentlichen die gleiche wie im Vorjahr (Chimia 7, 215, 1953). Bei den organischen Produkten werden aber diesmal «Photographische Erzeugnisse und Verfahren» sowie «Waschmittel» nicht besprochen. Die Explosivstoffe haben kein eigenes Kapitel mehr. Beim Abschnitt über anorganische Chemie ist ein neues Kapitel «Mineralogische Chemie» eingefügt worden. Es wird durch einen Überblick über frühere Arbeiten eingeleitet und behandelt die wichtigen Fragen der Gesteinschemie, der Mineralogie, der Analyse von Gesteinen und Mineralien, der Geochemie und der Mineralchemie, soweit sie für die chemische Industrie Interesse bieten. Dagegen wurde diesmal ein eigenes Kapitel über «Glas» weggelassen. Bei den Kunststoffen finden wir jetzt ein «Kautschukklebemittel» betiteltes Kapitel anstelle des früheren Berichtes über «Warmehärtende synthetische Klebeharze». Dieser Bericht umfaßt vorzugsweise die Arbeiten von 1951 bis 1953, doch sind auch hier einige frühere Veröffentlichungen berücksichtigt. Beim Abschnitt über Nahrung und Agrikultur werden jetzt die «Enzyme» zusammenfassend behandelt. Dieser Bericht befaßt sich mit Arbeiten von aktuellem oder potentiellem Wert für die industrielle Enzymerzeugung und die Verwendung von Enzympräparaten. Auch hier wird teilweise auf vor 1953 erschienene Arbeiten zurückgegriffen. Unter Chemie-Ingenieur-Wesen ist eine Zusammenfassung über «Baumaterialien» weggelassen worden, dagegen finden wir hier ein neues Kapitel über «Industrielle Gefahren». Nach einem kurzen

historischen Überblick über die Fabrikgesetzgebung werden in diesem Bericht einige Beispiele über Gefahren, Unfälle und Sicherheitsmaßnahmen gegeben. Trotz dem Umfang von 989 Seiten handelt es sich auch diesmal wieder um ein sehr handliches Bändchen, das man stets gerne in Reichweite haben wird.

Theorie der chemischen Bindung auf quantenmechanischer Grundlage. Von H. HARTMANN. VII + 357 Seiten. Springer-Verlag, Berlin 1954. Geheftet DM 46.80, gebunden DM 49.80. – Alles was in der Chemie geschieht, ist Herstellung oder Auflösung von Bindungen, und man kann behaupten, daß das Suchen nach der qualitativen und quantitativen Erfassung der chemischen Bindung wohl das wesentlichste Problem der Chemie ist. Die Chemiker des neunzehnten Jahrhunderts haben sich lebhaft mit diesem Problem beschäftigt: BERZELIUS, DUMAS, WÖHLER, LIEBIG, GERHARDT, WILLIAMSON, FRANKLAND, KÉKULÉ, KOLBE, WURTZ, ABEGG und WERNER haben die wesentlichsten Beiträge geliefert. Mit dem BOHR-SOMMERFELDschen Atom-Modell beginnt eine neue Epoche in der Erkenntnis der chemischen Bindung, die in den Theorien von KOSSEL-MAGNUS und von LEWIS ihren maßgebenden Ausdruck findet. Die besonderen Eigenschaften der Kovalenz und die Natur der hier wirkenden Bindungskräfte blieben aber ein unverständliches Geheimnis, bis L. DE BROGLIE 1924 die wellenartige Natur des Elektrons entdeckte. Durch die Arbeiten von DE BROGLIE, SCHRÖDINGER, HEISENBERG, BORN, PAULI u.a. wurde die Wellenmechanik geschaffen, welche nun das theoretische Fundament der Lehre der chemischen Bindung darstellt, und es gibt bisher keinen Anlaß, an der Tragfähigkeit und Zuverlässigkeit dieses Fundamentes zu zweifeln. – Nach den ersten grundlegenden Arbeiten von HEITLER und LONDON vermehrten sich die Arbeiten, die sich mit der wellenmechanischen Behandlung des Problems der chemischen Bindung befassen, in außerordentlicher Weise. Während im angelsächsischen Schrifttum vorzügliche Bücher (PAULING, COULSON, WHELAND u.a.m.) vorliegen und in französischer Sprache vor kurzem das ausgezeichnete Buch von B. und A. PULLMAN erschienen ist, fehlte seit anderthalb Jahrzehnten im deutschen Schrifttum eine zeitgemäße Darstellung dieses Gebietes. – Das vorliegende Buch von Professor HARTMANN füllt nicht nur eine Lücke, sondern tut dies meisterhaft. Selbstverständlich geht eine quantenmechanische Behandlung des Gegenstandes nicht ohne weitgehende mathematische Hilfsmittel. Der Verfasser stellt in einem ersten Abschnitt (Die quantenmechanischen Grundlagen der Theorie der chemischen Bindung) mit Klarheit und Vollständigkeit alles ausführlich zusammen, was zur Behandlung des Problems der chemischen Bindung aus der Quantenmechanik benötigt wird. Dabei werden die elementaren Dinge nur kurz erwähnt, so daß eine einführende Darstellung der Quantenmechanik als bekannt vorausgesetzt wird. Dann folgt ein zweiter, allgemeiner Teil, in welchem die Grundprobleme der chemischen Bindung quantenmechanisch behandelt und vor allem die Methoden der Valenzstrukturen (Mesomerie) und der Molekülzustände *(molecular orbitals)* dargestellt werden. Im dritten, speziellen Teil werden einfache Molekeln, Komplexverbindungen, ungesättigte und aromatische Verbindungen, Ionengitter und Ionenmolekeln, Metallgitter und Atomgitter, Aktivierungsenergie und Reaktivität behandelt. Der Verfasser, der selber namhafte Beiträge zum vorliegenden Problem geliefert hat, stellt den Stoff mit Klarheit und pädagogischem Geschick dar und bemüht sich um die Bereinigung der noch nicht einheitlichen und zum Teil irreführenden Nomenklatur (z. B. lehnte er den Ausdruck «angeregte Strukturen» ab und ersetzt ihn durch «Nicht-KÉKULÉ-Strukturen»); er hat mit diesem Buch das grundlegende Werk im deutschen Schrifttum geschaffen, das auf den besten Erfolg Anspruch erheben kann. Der Text wird durch zahlreiche Schemata, Diagramme, Tabellen und Zahlenresultate erleuchtet. Eine durch das ganze Buch systematisch durchgeführte Numerierung der Kapitel und Formeln erleichtert das Nachschlagen und erhöht die Übersicht. – Es ist zu wünschen, daß dieses Buch auch bei experimentierenden Chemikern Anklang finde. Es wäre bedenklich, wenn der experimentell arbeitende Chemiker, insbesondere der Organiker, sich (wegen des doch nicht zu schwer zu beschaffenden mathematischen Rüstzeugs) von diesem Gebiete desinteressieren würde, das vielleicht mehr als jedes andere auf die Mitarbeit von Theoretiker und Praktiker angewiesen ist. E. GIOVANNINI

Lehrbuch der gesamten Chemie. Von F.L. BREUSCH. 2. Auflage. VI + 426 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 29.70. – Es liegt hier die zweite deutsche (der sechsten türkischen entsprechende) Auflage eines Lehrbuches von Professor BREUSCH vor, dessen Inhalt einer an der Universität Istanbul gehaltenen, zweisemestrigen, wöchentlich vierstündigen Experimentalvorlesung vor türkischen Studierenden der Naturwissenschaften und Medizin entspricht. Der Gedanke, die gesamte Chemie für Studierende der Medizin in einem einzigen Bande von nicht zu hohem Preise zusammenzufassen, entspricht einem allgemein empfundenen Bedürfnis und rechtfertigt vollauf diesen allerdings nicht alleinstehenden Versuch des Verfassers und des Springer-Verlages. Das Buch hat die Einteilung der erste Auflage beibehalten und ist in drei Teile gegliedert: Allgemeine Chemie, Spezielle anorganische Chemie und Organische Chemie. Die Nachteile, die dadurch entstehen, wenn man in einem Lehrbuch für Anfänger die allgemeine der speziellen anorganischen Chemie voranstellt, sind von verschiedener Seite schon anläßlich der ersten Auflage besprochen worden (siehe z.B. Z. Angew. Chem. *1948*, 110) und überwiegen u. E. in starkem Maße die Vorteile einer besseren Systematik und einer größeren Übersichtlichkeit. Dadurch, daß dieses Buch von der traditionellen Darstellungsweise abweicht, gerät es in pädagogische Schwierigkeiten, da oft von Tatsachen und Begriffen Gebrauch gemacht werden muß, die erst später erörtert werden. Es wird dem Anfänger recht schwer sein, die im ersten Teil dargebotenen, zum Teil ziemlich weitgehenden allgemeinen Kenntnisse wirklich zu verstehen, wenn ihm spezialchemische Kenntnisse fehlen. Auch innerhalb dieses allgemeinen Teiles kommen unlogische Umstellungen vor, die um so unverständlicher sind, als heute logisch und pädagogisch meisterhaft aufgebaute Lehrbücher der allgemeinen und anorganischen Chemie bereits vorhanden sind. Auch abgesehen von der Eigenart der Einteilung, hat bereits die erste Auflage dieses Lehrbuches eine lebhafte, u. E. wohlbegründete Kritik erlebt. Trotz mancher Verbesserungen muß diese Kritik auch für die zweite Auflage aufrechterhalten werden. Das ganze Buch weist nebst einigen guten Dingen eine Fülle von Unklarheiten und Ungenauigkeiten, sprachlichen Unvollkommenheiten, logischen Fehlern und Lücken auf, wie sie in einem Lehrbuch nicht vorkommen dürften. Es seien nur wenige Beispiele herausgegriffen. Zwischen Adhäsionskräften und Bindungskräften besteht ein energetischer Unterschied (S. 9); die ungeheure Zahl 6,0236 mit 23 Nullen ... (S. 13); nach der DULONG-PETITschen Regel wird für weitere Atomgewichtsbestimmungen ohne besondere Erörterungen auf die Methode von V. MEYER für Molekulargewichtsbestimmungen hingewiesen (S. 15); das Molekül des rhombischen Schwefels soll nach kryoskopischen Messungen die Formel S_8 aufweisen (S. 99); für anorganische Verbindungen wird stets die alte Nomenklatur gebraucht (Hyposulfit, Bisulfit, Perschwefelsäure, Stickoxydul, Ferrocyankalium usw.); für Natrium und Kalium wird als französische Übersetzung «soude» und «potasse» angegeben; als Begründung des Namens «Olefine» wird das Vorkommen von Doppelbindungen in Ölen angegeben; es werden Ausdrücke wie Jodmethyl, Chloräthyl, Nitroalkyl, 2-Oxy-6-chlor-benzol (S. 336) gebraucht; primäre Alkohole werden als normale Alkohole bezeichnet (S. 242); Acetaldehyd besitzt einen angenehmen Geruch (S. 246); Ketone werden als Derivate der Aldehyde definiert, die aus letzteren durch Ersatz des H-Atoms der Aldehydgruppe durch eine Alkylgruppe erhalten werden (S. 248); alle Amine sind wie NH_3 stark basisch; bei primären, sekundären und tertiären Aminen verwendet man dieselbe Bezeichnung wie bei primären, sekundären und tertiären Alkoholen (S. 269); die Aldolkondensation wird gar nicht erwähnt, von den GRIGNARDschen Synthesen nur diejenige der Kohlenwasserstoffe; die Einführung in die aromatische Chemie ist unglücklich (S. 333/4); bei der Chlorierung von Toluol in der Kälte soll 2,6-Dichlor-4-methylbenzol (!) entstehen (S. 341); die Chloratome am Benzolkern sind schwer austauschbar wie die Halogenatome in einem Paraffinkohlenwasserstoff (S. 341). Und vieles mehr. – Der Druck ist, wie zu erwarten, sehr schön (aber nicht frei von Druckfehlern). Störend wirken zahlreiche organische Formeln durch ihre Umständlichkeit, da bei jeder Methyl- und jeder Methylengruppe alle H-Atome einzeln und ohne Bindestrich geschrieben werden, ebenso die O-Atome des CO_2 und der Nitrogruppe. Die Formeln sind durch das ganze Buch durchnumeriert; leider fällt der Fettdruck ihrer Numerierung stärker auf als der Kursivdruck der Kapitelunterteilungen. – Trotz einiger guter Dinge kann das vorliegende Lehrbuch nicht empfohlen werden.

E. GIOVANNINI

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

L'organisation de la recherche appliquée en Europe, aux Etats-Unis et au Canada. Vol. I: *Etude comparative.* 79 Seiten. Broschiert fFr. 300.–. Vol. II: *La recherche appliquée en Europe.* 201 Seiten. Broschiert fFr. 600.–. Vol. III: *La recherche appliquée aux Etats-Unis et au Canada.* 129 Seiten. Broschiert fFr. 400.–. Herausgegeben von der OECE (Organisation Européenne de Coopération économique), Paris 1954.

Chemische Verfahrenstechnik, Band I. Von A. G. KASSATKIN. 555 Seiten. VEB Verlag Technik, Berlin 1954. Gebunden.

Ion Transport Across Membranes. Von H. T. CLARKE und D. NACHMANSOHN. XI + 298 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 7.50.

Biochemistry of Cancer. 2., erweiterte Auflage. Von J. P. GREENSTEIN. XIII + 653 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.00.

Weltadreßbuch der Patentanwälte, 47 Seiten. Verlag Karl Dürr, Zürich 1954. Broschiert Fr. 5.70.

Chromatographische Methoden in der Protein-Chemie. Von F. TURBA. VII + 358 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 69.–.

Medizin, Chemie und Krebs. 1. Teil: *Die Geschlechtlichkeit und ihre Auswirkungen.* Von H. TRUTTWIN. 2., neubearbeitete Auflage. XI + 155 Seiten. Verlag Wilhelm Maudrich, Wien/Bonn 1954. Gebunden Fr. 27.–.

Economie Wirtschaft Economia

Schweizerische chemische Industrie

Die schweizerische chemische Industrie hatte in den Monaten Juni und Juli 1954 folgende Exporte zu verzeichnen:

Warengruppe	Juni 1954	Juli 1954
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	34 257	37 041
b) Chemikalien*	10 867	11 111
c) Farbwaren	26 114	25 268
d) Technische Fette, Öle usw.	3 010	2 661
Total	74 248	76 081
Zum Vergleich 1953	60 411	59 757

* ohne Zollpositionen 1084–7

Die Gegenüberstellung der Ausfuhren im 1. Semester 1953 und im gleichen Zeitraum des laufenden Jahres ergibt folgendes Bild:

Warengruppe	1. Semester 1953	1. Semester 1954
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	173 224	193 950
b) Chemikalien*	49 707	63 307
c) Farbwaren	109 603	142 471
d) Technische Fette, Öle usw.	9 390	15 121
Total	341 924	414 849

* ohne Zollpositionen 1084–7

Im ersten Semester 1954 überstiegen die Ausfuhren chemischer Erzeugnisse die Exporte der gleichen Periode des Vorjahres um etwa 73 Millionen Franken. Auch mengenmäßig ist die Steigerung beträchtlich, erreichten die Lieferungen nach dem Ausland im vergangenen Semester doch 62 000 Tonnen gegenüber 42 000 Tonnen im ersten Halbjahr 1953. Erfreulich ist, daß an dieser Steigerung des Exportes alle Gruppen unserer Industrie beteiligt sind. Aus den vorliegenden statistischen Unterlagen ergibt sich auch, daß – gesamthaft gesehen – die Preise bemerkenswert stabil geblieben sind. Ferner ist zu erwähnen, daß der Anteil der Länder, die der Europäischen Zahlungsunion angehören, am schweizerischen Chemieexport nochmals gestiegen ist. Im Jahre 1952 gingen 59 % der Ausfuhren chemischer Erzeugnisse nach den Unionsländern, im Vorjahre 63 % und im ersten Semester des laufenden Jahres ungefähr 65 %. Diese Angaben zeigen erneut, welche Bedeutung der EPU auch für die chemische Industrie zukommt. Aus den erwähnten Zahlen darf aber anderseits nicht geschlossen werden, unsere Industrie schenke den Absatzmärkten außerhalb des EPU-Raumes geringere Beachtung. Diese Annahme wäre irrig. Die Exporte nach Gebieten außerhalb der EPU, wie beispielsweise Südamerika und Asien, lassen sich aber, trotz den bestehenden kommerziellen Möglichkeiten, vielfach deshalb nicht in der wünschenswerten Weise entwickeln, weil die in Frage stehenden Länder nach wie vor mit großen Zahlungsbilanzschwierigkeiten zu kämpfen haben und daher gezwungen sind, dem Import Beschränkungen aufzuerlegen.

Die sommerliche Ferienzeit machte sich auch auf dem Gebiete der Wirtschaftsverhandlungen bemerkbar. In der Berichtsperiode haben nämlich nur mit einem Land, und zwar mit unserem Nachbarstaat *Österreich*, Besprechungen stattgefunden. Da Österreich, das in erstaunlich kurzer Zeit den Weg vom Schuldner- zum Gläubigerland der EPU zurücklegte, im Frühjahr 1954 seine Einfuhr zu 75 % liberalisieren konnte, mußten die bilateralen Listen für die weiterhin kontingentierten Waren den neuen Verhältnissen angepaßt werden. Für die chemischen Erzeugnisse, die noch nicht liberalisiert wurden, d.h. für einen Teil der Kunststoffe, der Pharmazeutika, der Weichmacher und Lösungsmittel sowie für Textilhilfsmittel und agrochemische Produkte, konnten Kontingente vereinbart werden, die den Bedürfnissen unserer Industrie weitgehend Rechnung tragen. Da aber Österreich in letzter Zeit bei zahlreichen Produkten die Zollbelastung wesentlich verstärkte, dürfte sich die Ausfuhr nach diesem Land trotz Liberalisierung und trotz genügenden Kontingenten auf verschiedenen Gebieten kaum wesentlich steigern lassen.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Elektrochemie

1. Herstellung von Aluminium und Aluminiumlegierungen

Aluminum Company of America, Pittsburgh (USA):

295442 (P 50). Aluminium durch Reduktion von Tonerde in einem Natriumfluorid, Aluminiumfluorid und Natriumchlorid enthaltenden Schmelzbad bei 890–960 °C, wobei das Gewichtsverhältnis von NaF : AlF_3 zwischen 1,1 : 1 und 1,8 : 1 liegt und der NaCl-Gehalt des Salzbades 9–30 % beträgt.

Vereinigte Aluminium-Werke Aktiengesellschaft, Bonn (Deutschland):

297908 (P 43). Aluminium-Silicium-Legierung aus mindestens Tonerde, Quarzsand und Steinkohlendruckextrakt enthaltenden Briketten im elektrischen Ofen.

Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Paris (Frankreich):

298574 (P 51). Aluminiumlegierung mit einem anderen Metall der ersten bis dritten Gruppe des periodischen Systems der Elemente durch Elektrolyse eines Aluminats dieses anderen Metalles, welches in einem ein Halogenid dieses Metalles enthaltenden Schmelzbad gelöst ist.

2. Herstellung von Alkalimetallen und Titan

Farbwerke Höchst Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main (Deutschland):

295441 (P 42). Alkalimetall aus Alkalimetall-Amalgam unter Verwendung einer Alkalihydroxyd enthaltenden Salzschmelze als Elektrolyt, wobei die Schmelze während der Elektrolyse mit reduzierenden Gasen behandelt wird.

Horizons Titanium Corporation, Princeton (USA):

296404 (P 50). Metallisches Titan aus Titanmonoxyd in einem mindestens ein Erdalkalihalogenid enthaltenden Schmelzbad, wobei in einer nichtoxydierenden Atmosphäre unter solchen Bedingungen gearbeitet wird, daß im Kathodenraum kein Titanmonoxyd auftritt und Temperatur und Spannung so tief gehalten werden, daß ein Verlust an Erdalkalimetall im Salzbad infolge Zersetzung vermieden wird.

Solvay & Cie., Brüssel (Belgien):

297088 (P 51). Alkalimetall durch Extraktion eines durch Elektrolyse einer wässerigen Alkalisalzlösung erhaltenen Amalgams mittels eines Lösungsmittels (insbesondere flüssiges Ammoniak), wobei das Amalgam vor der Extraktion auf einen Gehalt von mehr als 10 % Alkalimetall konzentriert wird.

Metallurgie

1. Herstellung von Eisen, Stahl und anderen Metallen

Hüttenwerk Rheinhausen Aktiengesellschaft, Rheinhausen (Deutschland):

296074 (P 42). Herstellung von schwefelarmem Roheisen, indem einem Möller mit einem Basengrad von $CaO + MgO : SiO_2 = 1{,}1$ bis 1,5 so viel tonerdehaltige Stoffe zugeschlagen werden, daß in der entstehenden Schlacke folgendes Gewichtsverhältnis auftritt: 30–37 Teile SiO_2: 14–23 Teile Al_2O_3: 42–48 Teile CaO: 4–6 Teile MgO.

Compagnie Générale des Conduites d'Eau Société Anonyme, Les Vennes-Liège (Belgien):

296075 (P 50). Thomasstahl aus einem durch Verarbeitung von sauren, eisenarmen Erzen erhaltenen phosphor- und schwefelreichen Roheisen, dem Mn und P zugesetzt werden, um ein auf über 1500 °C überhitztes Gußeisen zu erhalten, das alsdann im Thomaskonverter geblasen wird.

Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Paris (Frankreich):

296402 (P 51). Entschwefeln von Stahl mit einer 15–40 Teile Kalk auf 60–85 Teile Flußspat enthaltenden Schlacke.

Dominion Magnesium Limited, Toronto (Canada):

297486 (P 50). Reduktion von Titan- oder Zirkondioxyd mit Magnesium, wobei der beim Erhitzen gebildete Magnesiumdampf in der Reaktionsmischung zurückgehalten wird.

Pechiney Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques, Paris (Frankreich):

298963 (P 50). Herstellung von Zink durch Reduktion von Zinkoxyd mittels eines Metalles, dessen Reaktionswärme mit ZnO mindestens 18000 cal pro Mol ZnO beträgt.

2. Chemisches Reinigen und Glänzen von Metalloberflächen

Vereinigte Aluminium-Werke Aktiengesellschaft, Bonn (Deutschland):

295081 (P 49): Hochglänzende Oberflächen auf Gegenständen aus Aluminium und Aluminiumlegierungen durch Behandeln mit einer Lösung, die Wasserstoff-, Ammonium-, Nitrat- und Fluorionen enthält.

S.I.B. Société Internationale de Brevets, Tanger:

296677 (P 50). Bad zum Glänzen und Polieren von Kupfer und Kupferlegierungen, welches Salpetersäure und Chromsäure (CrO_3) enthält.

Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Paris:

296678 (P 50). Reinigen von Gegenständen, insbesondere Beizen von Metallen, mittels Cyanamid-dichlorhydrat in Gegenwart von Wasser.

3. Korrosionsschutz, insbesondere Phosphatüberzüge

Société Continentale Parker, Clichy (Frankreich):

295084 (P 50). Überziehen von Metallen, insbesondere Eisen oder Zink, durch Behandeln mit einer wässerigen Lösung eines primären Schwermetallphosphates, eines Oxydationsmittels und einer zugleich schwach reduzierenden Puffersubstanz (z.B. Natriumtartrat oder Natriumcitrat), wobei der *p*H-Wert mittels einer schwachen Base auf 3,95 bis 4,40 eingestellt wird.

298517 (P 51). Reinigen und Überziehen von Metallen, insbesondere Stahl, Zink und Aluminium, mittels einer wässerigen Lösung mit einem *p*H-Wert zwischen 3 und 6, welche ein phosphorsaures Amin enthält.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main (Deutschland):

297421 (P 45). Erzeugung feinkristalliner Phosphatschichten, wobei vor der Phosphatierung eine Vorspülung in einer auf einen *p*H-Bereich von 9,5 bis 10 eingestellten, titanhaltigen Natriumphosphatlösung durchgeführt wird.

297854 (P 43). Phosphatüberzug auf Metallen, insbesondere Eisen, Stahl und Zink, durch Behandeln bei Temperaturen bis 30 °C mit einer nitrathaltigen Zinkphosphatlösung, die pro Liter mindestens 10 g P_2O_5, mehr als 10 g NO_3 sowie 0,6 bis 1,2 g NO_2 enthält.

The Walterisation Company Limited, Croydon (Großbritannien):

295690 (48). Phosphatüberzug durch Behandeln mit einer wässerigen, mindestens ein Phosphat eines mehr als einwertigen Metalles enthaltenden Lösung, die noch ionisierbare Verbindungen von mindestens drei weiteren mehr als einwertigen Metallen enthält, von welchen Metallen mindestens eines stärker basisch und mindestens zwei weniger basisch als das zu überziehende Metall sind.

C.C. Wakefield & Company Limited, London:

296009 (P 50). Verhinderung der Korrosion von Metallen, indem man die Metallflächen dem Dampf einer Verbindung aussetzt, die erhalten wurde durch Umsetzung einer aromatischen Carbonylverbindung mit einem höchstens sekundären nichtaromatischen Amin mit nicht mehr als zwölf Kohlenstoffatomen.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roeßler, Frankfurt am Main (Deutschland):

297855 (P 48). Zusatzmittel für korrodierende Flüssigkeiten zur Verhinderung des Angriffes auf Metalle, welches Ammoniumrhodanid in Form fester Partikel mit einem oberflächlichen Überzug eines organischen Kondensationsproduktes enthält.

W. Tschudi

Informations Informationen Notizie

Les Journées Techniques de Paris. Im Rahmen des «III^e Salon de la Chimie et des Matières Plastiques» vom 3. bis 12. Dezember 1954 sind Vorträge und Diskussionen über folgende Gebiete vorgesehen: Nouvelles techniques du vide. – Parfumerie et cosmétologie. – Chromatographie et échangeurs d'ions. – Les applications de la microscopie à la chimie. – Les peintures sous-marines. – Les techniques électroniques au service de la chimie. – Contrôle et régulation en sucrerie. – Progrès récents des plastiques. – Corrosion. – Ausführliche Programme der Veranstaltungen sind zu beziehen durch das Sekretariat: 28, rue Saint-Dominique, Paris 7^e.

Symposium über Makromolekulare Chemie. Das Kolloquium wird von der zuständigen Kommission der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie vom 27. September bis 3. Oktober 1954 in Mailand und Turin veranstaltet.

Corrigendum

Dans la publication: G. Kretchmar et J. Pictet, *Sur la distillation moléculaire fractionnée de différentes essences de vétiver* qui a paru dans Chimia *8*, 123–8 (1954) se trouve malheureusement une erreur. Les chiffres donnés de l'«analyse essence brute» du tableau 3, au bas de la page 125:

0,9887	1,5260	+ 17,7	1,9	4,2	75,5	44,6	51,7

doivent être corrigés comme suit:

0,998	1,5270	+ 34	35,3	4,5		26,7	50,9

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

CHIMIA

Volumen 8 Fasc. 10 1954 Pag. 221–244

Über einige neue Insektizide

Von Dr. H. GYSIN

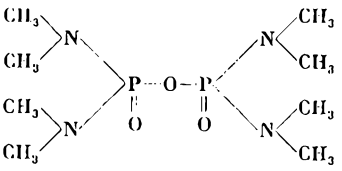
J. R. Geigy AG., Basel

(Schluß)

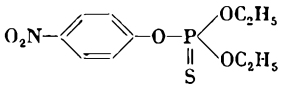
Seit mehreren Jahren haben wir uns bemüht, Substanzen herzustellen, die über eine bessere Dauerwirkung und ein breiteres Wirkungsspektrum verfügen als die besprochenen Urethane. Wenngleich schon vor der DDT-Ära in verschiedenen Körperklassen der organischen Chemie Verbindungen mit einer gewissen insektiziden Wirkung gefunden worden waren, so war doch außer den chlorierten Kohlenwasserstoffen nur noch einigen Vertretern organischer Phosphorsäuren ein größerer praktischer Erfolg beschieden.

Im Jahre 1925 hatte WISSING in der deutschen Patentschrift 462688 die insektizide Wirkung von Trikresylphosphat beschrieben. Zu praktisch brauchbaren Insektiziden dieser Körperklasse gelangten jedoch erst SCHRADER und Mitarbeiter, die in den letzten zwei Jahrzehnten viele Hunderte von organischen Phosphorderivaten synthetisierten[8]. Außer durch ihre insektiziden Eigenschaften sind einige dieser Körper, wie Sarin und Tabun, als äußerst starke Nervengifte bekanntgeworden. Während des Krieges wurden sie in Deutschland in großen Mengen hergestellt, aber glücklicherweise nie verwendet[9, 10].

Als Insektizide sind insbesondere die folgenden Verbindungen hervorgetreten:

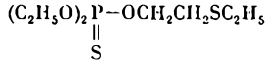
23 

OMPA, Octamethylpyrophosphoramid, von SCHRADER hergestellt, nachher aber speziell in England bearbeitet[11], besitzt gute systemische Wirkung, ist aber für Warmblüter stark toxisch. Das weitaus am meisten verwendete phosphorhaltige Insektizid ist ein Derivat der Thiophosphorsäure, das o,o-Diäthyl-p-nitrophenylthiophosphat der Formel:

24 

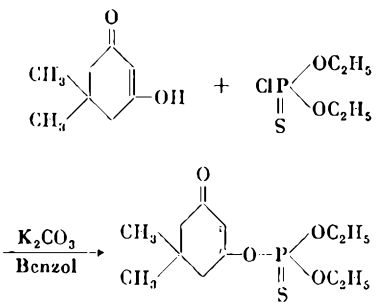
Das als «E 605» oder Parathion bekannte Produkt weist sehr gute insektizide Eigenschaften auf. Trotzdem es ein ziemlich starkes Gift ist, werden allein in den USA jährlich etwa 2000 Tonnen Parathion hergestellt und verbraucht.

In den letzten Jahren hat Bayer noch einen Triester der Thiophosphorsäure unter der Marke «Systox» eingeführt. Die Verbindung der folgenden Formel, die auch den allgemeinen Namen Demeton trägt,

25 

weist eine ausgezeichnete systemische Wirkung auf, ihre Anwendung wird jedoch durch ihre hohe Giftigkeit begrenzt.

Wir haben versucht, die Dimethylcarbaminsäureester sowohl in den zykloaliphatischen als auch in den heterozyklischen enolisierbaren Systemen durch Phosphor- bzw. Thiophosphorsäureester zu ersetzen[4] und gelangten so zu Präparaten folgender Konstitution:

26 

G 22370

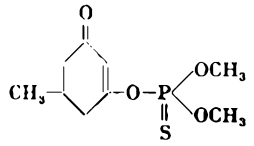
[8] G. SCHRADER, *Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen*, Monographien zu Angew. Chem. und Chem.-Ing.-Techn. Nr. 62, 2., erweiterte Auflage 1952.

[9] B. HOLMSTEDT, *Synthesis and Pharmacology of Dimethyl-amidoethoxy-phosphoryl Cyanide (Tabun) Together With a Description of Some Allied Anticholinesterase Compounds Containing the N-P Bond*, Acta Physiol. Scand. 25, Supplementum 90, Stockholm 1951.

[10] M. F. SARTORI, *New Development in the Chemistry of War Gases*, Chem. Rev. *48*, 225 (1951).

[11] W. E. RIPPER und R. M. GREENSLADE, *A New Systemic Insecticide Bis (Bis Dimethylamino Phosphorous) Anhydride*, Bull. Entomol. Res. *40*, 481 (1950).

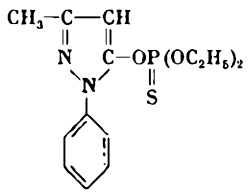
Unser Ziel mußte natürlich darin bestehen, weniger giftige (für Warmblüter) oder besser insektizid wirksame Produkte zu erhalten. Die obgenannte Verbindung erfüllte aber keine dieser Anforderungen. Verwendet man an Stelle von Dimedon 5-Methyl-dihydroresorcin als Ausgangsmaterial und kondensiert es mit Dimethylthiophosphoresterchlorid, so gelangt man zu einer Ver-

27 

G 24 626
LD 50 Maus *per os* 220 mg/kg

bindung, die zehnmal weniger giftig als Parathion ist, die aber in Feldversuchen weitgehend versagte.

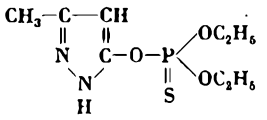
Wie bei den Dimethylcarbamaten war auch hier beim Übergang zu den heterozyklischen Enolen ein bedeutender Fortschritt zu erzielen. Das Präparat G 23432 hatte bereits eine Aktivität, die derjenigen des Parathions nahekam:

28 

G 23 432

ohne sie allerdings zu erreichen.

Wird in der obigen Formel der Phenylkern durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht eine Verbindung der Formel

29  und eventuelle Isomere

G 24 027 : Pyrazothion

deren insektizide Eigenschaften mit denen des Parathions vergleichbar sind. Dieser Ester läßt sich nicht unzersetzt destillieren, und seine Struktur ist, wie wir beim entsprechenden Dimethylurethan gesehen haben, nicht völlig sichergestellt. Die Substanz hat sich auch unter praktischen Verhältnissen, insbesondere gegen Blattläuse und Spinnmilben, weitgehend bewährt[5, 12].

Noch war aber ein Postulat nicht erfüllt: Pyrazothion ist für Warmblüter ebenso toxisch wie Parathion und bot daher keine Vorteile gegenüber diesem Präparat.

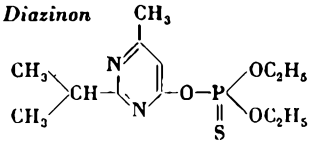
Die Fliegensituation wurde aber schon im Jahre 1951 in einzelnen Gebieten dermaßen prekär, daß kein chlorierter Kohlenwasserstoff mehr zur Fliegenbekämpfung benützt werden konnte.

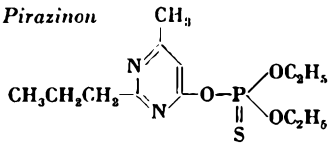
Im Wallis z. B. wirkten chlorierte Kohlenwasserstoffe auch in sehr hohen Konzentrationen nicht mehr gegen Fliegen.

Wie bei den Urethanen, so ließen sich auch bei den Phosphorsäureestern Pyrimidinderivate finden, die für Warmblüter relativ wenig giftig sind.

Die Pyrimidinderivate der Thiophosphorsäuren sind zwar etwas weniger wirksam als die entsprechenden Phosphorsäureverbindungen, doch erwiesen sie sich erstens als stabiler und zweitens als weniger toxisch als die Sauerstoffanalogen. Um in möglichst kurzer Zeit die optimal wirksamen Verbindungen dieser Gruppe eruieren zu können, war eine enge Zusammenarbeit zwischen Chemikern, Entomologen und Medizinern Voraussetzung. Es ist mir daher eine besondere Freude, den Herren Dres. Gasser, Wiesmann, Grob, Kocher, Gast, den Herren Müller und Wyniger in Basel, den Herren Dr. Ferguson und Alexander in New York für die prompte Untersuchung der biologischen Eigenschaften der besprochenen Substanzen sowie Herrn Professor Domenjoz für die toxikologischen Prüfungen und Herrn Dr. Pulver für seine biochemischen Versuche meinen besten Dank auszusprechen. Nur die Mithilfe aller Genannten ermöglichte eine rasche Lösung der gestellten Aufgabe.

Unter den vielen dargestellten Produkten wurden auf Grund der insektiziden und der toxikologischen Daten die beiden nachstehenden Verbindungen zur weiteren Bearbeitung vorgeschlagen.

30 *Diazinon* 

Pirazinon 

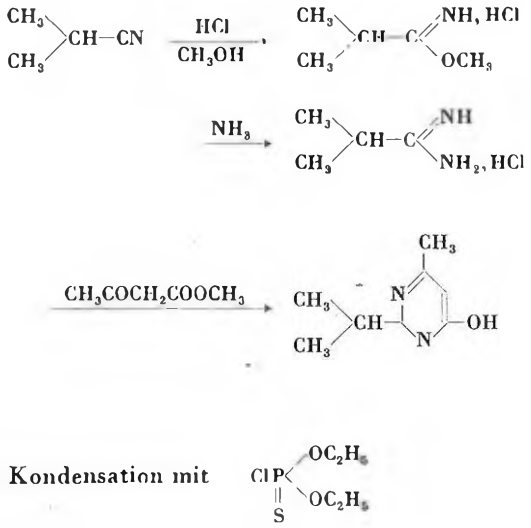
Über ihre Herstellung sei folgendes berichtet:

Pinner[13] hatte 1892 in einer Monographie die Herstellung von Iminoäthern, Amidinen und Oxypyrimidinen beschrieben. Gestützt auf seine Angaben, stellten wir aus Isobutyronitril das 2-Isopropyl-4-methyl-6-oxypyrimidin dar:

[12] R. Gasser, *Expériences sur la lutte contre les araignées rouges avec de nouveaux acaricides*, 3e Congrès International de Phytopharmacie Paris, septembre 1952.

[13] A. Pinner, *Die Iminoäther und ihre Derivate*, R. Oppenheim, Berlin 1892.

31



Durch Kondensation mit ließ sich der 2-Isopropyl-4-methyl-pyrimidyl-(6)-thiophosphorsäurediäthylester, das Diazinon, herstellen. Das zur Reaktion verwendete Thiophosphorsäurediäthylesterchlorid kann aus Na-Äthylat und Phosphorschwefelchlorid hergestellt werden, wobei die Schwierigkeit darin besteht, nur zwei Halogenatome, aber diese möglichst vollständig, durch Äthoxygruppen zu ersetzen.

Die Wirkung des Diazinons gegenüber Fliegen ist aus den nachfolgenden Prüfungsberichten zu ersehen[14]. Bei Exposition resistenter und normal-sensibler Stubenfliegen auf Belägen von Malathion (Cyanamid Co., siehe später), Diazinon und Parathion während zehn Minuten und einer Belagskonzentration von 5 mg Insektizid/m² ergibt sich folgendes Bild:

[14] C. Kocher, W. Roth und J. Trenoux, *Die Bekämpfung resistenter Stubenfliegen (Musca domestica L.) mit Diazinon*, Anz. Schädlingskde. *26*, 65 (1953).

32

% KD nach Minuten	Resistente Stubenfliegen			Normal-sensible Stubenfliegen		
	Malathion	Diazinon	Parathion	Malathion	Diazinon	Parathion
20	0	78	0	0	100	1
30	0	98	2	0	100	4
40	0	100	7	0	100	39
60	0	100	30	0	100	92
90	0	100	72	6	100	100
120	0	100	90	15	100	100
300	1	100	100	61	100	100
420	2	100	100	67	100	100

Diazinon zeigt also von allen drei Verbindungen die rascheste Wirkung.

33 *Kontaktwirkung von Belägen auf resistente Fliegen. Konz./m² 150 mg*

	Resistente								
Diazinon	Glas			Holz			Tapete		
Lagerung (Tage)	1	7	14	1	7	14	1	7	14
% KD nach 10 Min.	7	–	–	–	–	–	5	–	–
20 Min.	100	10	–	32	10	2	7	27	15
30 Min.	100	10	5	100	32	7	75	45	35
60 Min.	100	70	12	100	75	35	92	100	75
90 Min.	100	82	22	100	100	80	100	100	100
120 Min.	100	100	87	100	100	97	100	100	100
Σ % RL	507	272	126	432	317	221	379	372	325
Parathion									
% KD nach 10 Min.	7	5	–	–	–	–	–	2	–
20 Min.	32	30	–	2	–	–	2	2	–
30 Min.	75	75	–	30	–	–	7	17	–
60 Min.	100	100	30	100	40	37	52	97	5
90 Min.	100	100	60	100	100	100	100	100	95
120 Min.	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Σ % RL	414	410	190	332	240	237	261	318	200

Auf allen Unterlagen ist die Anfangswirkung von Diazinon die beste. Die Dauerwirkung von Parathion auf Glas ist besser als jene des Diazinons, auf porösen Unterlagen (wie Holz und Tapete) hingegen sind die Verhältnisse umgekehrt. Die guten Ergebnisse von ausgedehnten Freilandversuchen der letzten Jahre gegen die verschiedensten Schadinsekten haben dazu geführt, daß die Diazinonprodukte, die schon seit 1952 als Fliegenbekämpfungsmittel ausgedehnte praktische Verwendung fanden, in diesem Jahr auch auf dem landwirtschaftlichen Sektor eingeführt werden[15].

In bezug auf Warmblütertoxizitäten lauten die Zahlen von Diazinon im Vergleich zu Parathion wie folgt:

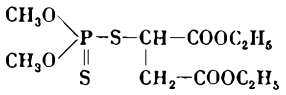
34

		Maus *per os*	Ratte *per os*
Diazinon	Wirksubstanz	etwa 100 mg	240 mg/kg
	Emulsion	etwa 80 mg	220 mg/kg
	Suspensions-spritzmittel	etwa 180 mg	bis 800 mg/kg
Parathion	Wirksubstanz	18 mg	etwa 10 mg/kg

In chronischen Toxizitätsversuchen hat sich keine Tendenz zur Kumulation ergeben, so daß wir annehmen dürfen, daß Diazinon, trotzdem es eine akute Toxizität in der Größenordnung der Gamma-Hexachlorcyclohexanprodukte besitzt, weniger gefährlich als die meisten chlorierten Kohlenwasserstoffe ist.

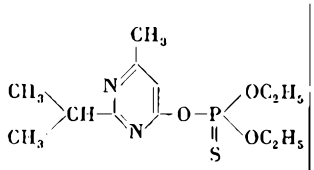
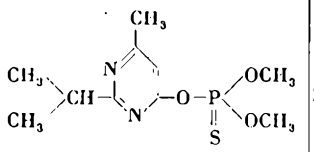
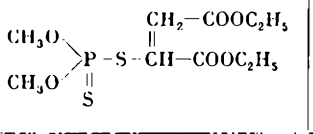
Über Substanzen, die im Zusammenhang mit Diazinon hergestellt und untersucht wurden, sei noch kurz berichtet: Es ist aus der Literatur bekannt, daß beim Ersatz der Äthylgruppen in Thiophosphorsäureestern durch Methylreste zum Teil sowohl die Wirksamkeit wie auch insbesondere die Toxizität gegenüber Warmblütern sehr stark abnimmt. So ist z. B. der Dimethylester des Parathions etwa dreimal weniger toxisch als der Diäthylester. Von der Verminderung der Giftwirkung der Methylester hat auch die Cyanamid Co. Gebrauch gemacht und unter dem Namen Malathion ein Produkt in den Handel gebracht, das einen Dimethylester einer Dithiophosphorsäure der folgenden Formel darstellt:

35



Diese Verbindung ist etwa zehnmal weniger giftig als ihr Diäthylester und beträgt bei peroraler Applikation nach JOHNSON[16] an der Maus etwa 1 g. Ihre Wirkung gegen Fliegen im Vergleich zu Diazinon bzw. seinem Dimethylester bei dorsaler Applikation auf den Thorax ist in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben:

36

	LD 50 Maus *per os*	Fliegen Top. Tox.	
	100 mg	0,071 γ	Diazinon
	2000 mg	0,21 γ	G 25039
	1000 mg	0,51 γ	Malathion

Diazinon ist also siebenmal, sein Dimethylester zweieinhalbmal so wirksam wie Malathion.

In jüngster Zeit ist in den USA ein weiterer Phosphorsäuredimethylester von SCHRADER unter dem Namen Chlorthion bekanntgeworden. Er stellt das 3-Chlorderivat des Parathiondimethylesters dar und besitzt ebenfalls an der Maus *per os* appliziert eine LD 50 von über 1 g[17].

Diese Beispiele dürften genügen, um zu illustrieren, daß es vollständig falsch ist zu glauben, daß Phosphorsäureester und äußerst hohe Toxizität unbedingt zusammengehören. Die eben zitierten Insektizide sind tausend- bis fünftausendmal weniger toxisch als die früher erwähnten P-haltigen Kampfstoffe.

Infolge seiner günstigen Toxizität ist die Substanz G 25039 einer eingehenden Prüfung als Fliegenbekämpfungsmittel im Haushalt und als Vorratsschutzmittel unterzogen worden, die zurzeit noch nicht abgeschlossen ist.

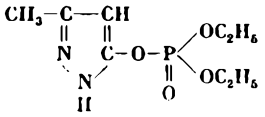
Eine Lücke ließen auch die Pyrimidylthiophosphorsäureester offen: Kein Vertreter dieser Körperklasse verfügt über eine systemische Wirkung, wie sie wohl Voraussetzung für die Bekämpfung von virusübertragenden Insekten ist. Unter den von uns hergestellten Phosphorsäureabkömmlingen erwiesen sich nur die Derivate der Pyrazolylphosphorsäureester als systemisch genügend wirksam, daß an eine Bekämpfungsmöglichkeit der Vektoren der Viruskrankheiten gedacht werden konnte.

[15] R. GASSER, *Über ein neues Insektizid mit breitem Wirkungsspektrum*, Z. Naturforsch. *8b*, 225 (1953).

[16] G. A. JOHNSON, J. H. FLETCHER, K. G. NOLAN und J. T. CASSADAY, *Decreased Toxicity and Cholinesterase Inhibition in a New Series of Dithiophosphates*, J. Econ. Entomol. *45*, 279 (1952).

[17] K. DUBOIS, J. DOULD, J. DEROIN und O. CUMMINGS, *Studies on the Toxicity and Mechanism of Action of Some New Insecticidal Thionophosphates*, Arch. Ind. Hyg. Occupat. Med. *7*, 350 (1953).

37



und eventuelle Isomere

G 24 483: Pyrazoxon

Wenn man 3-Methylpyrazolon mit Diäthylphosphorsäureesterchlorid umsetzt, so entsteht unter geeigneten Bedingungen Pyrazoxon. Auch hier können Nebenprodukte auftreten, wie wir dies sowohl beim analogen Thiophosphorsäurederivat wie auch beim entsprechenden Dimethylcarbamat gesehen haben. Um uns ein Bild über die Verteilung bzw. über den Transport des Pyrazoxons in der Pflanze zu machen, haben wir die entsprechende Verbindung mit P^{32} aufgebaut. Über die in Zusammenarbeit mit den Herren Prof. Dr. BERNHARD und Dr. BRUBACHER ausgeführten Untersuchungen wird andernorts publiziert werden[18].

Pyrazoxon hat gegenüber dem Isolan, einem Pyrazolyldimethylcarbamat, den Vorteil, daß es, wie die Phosphorester im allgemeinen, auch eine Wirksamkeit gegen Spinnmilben hat. Leider ist die Substanz für Warmblüter noch giftiger als Isolan, und ihre längere Dauerwirkung könnte, wie dies beim Demeton der Fall ist, auch ihre Anwendungsmöglichkeiten stark limitieren. Es existieren aber große Anwendungsgebiete, deren wichtigstes die Baumwolle darstellt, wo die Toxizität der Präparate kaum eine Rolle spielt, so daß systemisch wirksame Substanzen selbst dann, wenn sie für Warmblüter hochgiftig sind, für diese Zwecke gesucht sind.

Den synthetisch arbeitenden Chemiker lockt es natürlich immer wieder ganz besonders, eine brauchbare Arbeitshypothese über eventuelle Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Wirkung zu finden, anstatt seine Arbeiten auf bloßer Empirie aufzubauen.

Wenn ich es wage, bei den besprochenen Insektiziden nach möglichen Zusammenhängen zwischen chemischer Konstitution und insektizider Wirkung zu fragen, so sind dafür zwei Gründe wegleitend: erstens haben sowohl die Urethane wie die Phosphor- bzw. Thiophosphorsäureester außer ihren insektiziden Eigenschaften noch die Eigenschaft der Hemmbarkeit von Fermenten gemeinsam und zweitens scheint mir ein Vergleich mit ähnlichen Substanzen, die aus pharmakologischen Untersuchungen als Esterasehemmstoffen bekannt sind, mit den von uns hergestellten Insektiziden von Interesse zu sein. Prinzipiell kann gesagt werden, daß zwischen den beiden Körperklassen der Phosphorsäureester und der Urethane zykloaliphatischer und heterozyklischer Enole, die insektizid wirksam sind, kein grundlegender Unterschied in der Beeinflussung z. B. menschlicher Cholinesterasen besteht, wie Arbeiten von PULVER[19] in unseren pharmakologischen Laboratorien ergeben haben. Es soll speziell hervorgehoben werden, daß die in unseren Versuchen verwendeten Cholin- bzw. Pseudocholinesterasen aus menschlichen roten Blutkörperchen und von menschlichem Serum stammen. Es wäre wohl richtiger, für solche Versuche Esterasen aus Insekten zu benützen, doch sind diese Arbeiten noch nicht so weit gediehen, daß sie heute schon auswertbar wären.

38

Produkt	Pseudocholinesterase	Cholinesterase	LD 50 Maus	Verbindungsklasse
G 23 611	$8{,}3 \times 10^{-7}$	$4{,}0 \times 10^{-6}$	17 mg/kg	Urethane
G 22 008	$6{,}1 \times 10^{-7}$	$1{,}2 \times 10^{-6}$	90 mg/kg	
G 23 091	$2{,}8 \times 10^{-6}$		150 mg/kg	
G 23 330	$4{,}4 \times 10^{-5}$		220 mg/kg	
G 24 625	$2{,}6 \times 10^{-8}$	$1{,}5 \times 10^{-6}$	6 mg/kg	Phosphorsäureester
G 24 483	$6{,}0 \times 10^{-8}$	$1{,}6 \times 10^{-5}$	7 mg/kg	
G 24 621	$2{,}1 \times 10^{-8}$	$1{,}3 \times 10^{-6}$	24 mg/kg	
G 24 622	$1{,}4 \times 10^{-6}$	$3{,}0 \times 10^{-5}$	ca. 80 mg/kg	Thiophosphorsäureester
G 24 480	2×10^{-6}	$3{,}3 \times 10^{-5}$	ca. 100 mg/kg	
G 25 039	$5{,}6 \times 10^{-5}$	$2{,}3 \times 10^{-4}$	ca. 2000 mg/kg	

Für die Bekämpfung der Vektoren von Viruskrankheiten scheint jedoch nach Versuchen von GROB* bisher noch kein Produkt genügend rasch und lang zu wirken, so daß hier noch ein großes, ungelöstes Problem vorliegt.

In dieser und in den nächsten Tabellen sind die Substanzkonzentrationen, die eine 50prozentige Fermenthemmung geben, die sogenannten I 50, aufgezeichnet. Diejenigen Substanzen, die gegen Warmblüter weniger

* Mündliche Mitteilung.

[18] K. BERNHARD und G. BRUBACHER, unveröffentlicht.

[19] R. PULVER und R. DOMENJOZ, *Zur Spezifität sogenannter Esterasegifte*, Experientia 7, Nr. 8, 306 (1951).

toxisch sind, zeigen meistens auch eine schwächere Hemmwirkung gegen Cholinesterasen.

Phosphorsäureester sind im allgemeinen toxischer gegen Warmblüter, sie haben die Fähigkeit, Cholin- und Pseudocholinesterasen in niedrigeren Konzentrationen zu hemmen als die entsprechenden Thiophosphorsäureester, und sind insektizid wirksamer als diese. Zu ähnlichen Schlüssen sind METCALF und MARCH beim Parathion und gleichartigen Verbindungen gekommen[20, 21].

Vergleicht man die insektiziden Wirkungen mit den Esterasehemmwerten, indem man z. B. für die obgenannten Verbindungen die LD 50 für Fliegen bei dorsaler Applikation auf den Thorax in Beziehung zu den Esterasewirksamkeiten setzt, so zeigt sich folgendes Bild:

Insektizid wirksame Dimethylurethane von heterozyklischen Ringsystemen zeigen im allgemeinen 50% Hemmwirkungen gegen Cholinesterasen in Konzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-7}. Aromatische Dimethylcarbamate haben eine schwache oder keine insektizide Wirkung und hemmen Cholinesterasen erst in Konzentrationen von über 10^{-5}.

Falls ein insektizid wirksamer Körper der heterozyklischen Reihe Esterasen erst in solch hoher Konzentration hemmt, ist er im allgemeinen wenig giftig gegen Warmblüter.

KOCHEN* hat durch Selektionierung am Pyrazolylcarbamat (Pyrolan) Fliegen mit einer etwa zehnfachen Resistenz nach 26 Generationen erhalten können. Die

39

Produkt	Top. Tox. Fliegen	Pseudocholinesterase	Cholinesterase	LD 50
G 24 480	0,071 γ	2×10^{-6} (2)	$3{,}3 \times 10^{-5}$ (2)	100 mg (2)
G 25 039	0,21 γ	$5{,}6 \times 10^{-5}$ (3)	$2{,}3 \times 10^{-4}$ (3)	2000 mg (4)
G 23 330	0,48 γ	$4{,}4 \times 10^{-5}$ (4)		220 mg (3)
G 22 008	3,32 γ	$6{,}1 \times 10^{-7}$ (1)	$1{,}2 \times 10^{-5}$ (1)	90 mg (1)

Die Produkte sind in bezug auf ihre insektizide Wirkung in abnehmender Reihenfolge geordnet, die Zahlen in Klammern zeigen die jeweilige Rangordnung der Substanz als Cholinesteraseinhibitoren. Die Esterasehemmwerte und die insektiziden Wirkungen sind also in diesen willkürlich herausgesuchten Beispielen nicht immer parallel. Aber auch die Vergleiche zwischen Esterasehemmung und der Toxizität gegenüber Warmblütern müssen äußerst vorsichtig verallgemeinert werden, wie auch die nachfolgenden Beispiele zeigen:

40

Produkt	LD 50 Maus	Cholinesterase	Pseudocholinesterase
G 24625	6,0 mg/kg	$1{,}5 \times 10^{-5}$	$2{,}6 \times 10^{-6}$
G 23224	6,0 mg/kg	$9{,}4 \times 10^{-4}$	4×10^{-5}
G 25039	2000 mg/kg	$2{,}3 \times 10^{-4}$	$5{,}6 \times 10^{-5}$
G 23585	120 mg/kg	$1{,}6 \times 10^{-4}$	$4{,}2 \times 10^{-5}$

Substanzen mit gleicher Toxizität können also sehr unterschiedliche Esterasehemmwerte geben, und Substanzen mit gleichen Esterasehemmwerten können verschiedene Toxizität haben.

Vergleicht man aber die Esterasehemmwerte von insektizid *wirk*samen und *unwirk*samen Substanzen, so ergibt sich das Bild von Tab. **41.**

Cholinesterasen aus diesen Fliegen zeigen, verglichen mit jener aus normal-sensiblen Stämmen, gar keine signifikanten Unterschiede in den Hemmungskurven, so daß es scheint, daß eine Differenzierung der Resistenzhöhe mit Cholinesterasemessungen nicht erreicht werden kann.

Ebenso haben wir an mehreren Beispielen zeigen können, daß insektizid wirksame gegenüber unwirksamen Carbamaten der heterozyklischen Reihe keine charakteristischen Unterschiede in der Cholinesterasehemmbarkeit ergeben.

Außer Cholinesterasen kommen sowohl im Insekten- als auch im Warmblüterorganismus noch andere Fermentsysteme vor, die durch die oben genannten Substanzen beeinflußt werden können. Wie JANSEN[22] und Mitarbeiter gezeigt haben, werden z. B. Trypsin bzw. Chymotrypsin durch Phosphorsäureester ebenfalls gehemmt.

Es dürfte daher klar sein, daß durch die Messung der Hemmung von Substanzen gegen Cholinesterasen *allein* keine Schlüsse über ihre insektiziden bzw. toxikologischen Eigenschaften gezogen werden können.

Eine andere Klasse von Verbindungen, die Esterasen ausgezeichnet hemmen, sind Körper vom Prostigmin- bzw. Eserintypus.

[20] R. L. METCALF und R. B. MARCH, *Studies of the Mode of Action of Parathion and Its Derivatives and Their Toxicity to Insects*, J. Econ. Entomol. *42*, 721 (1949).

[21] R. L. METCALF und R. B. MARCH, *Properties of Acetylcholinesterases From the Bee, the Fly and the Mouse and Their Relation to Insecticide Action*, J. Econ. Entomol. *43*, 670 (1950).

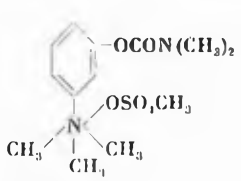
* Mündliche Mitteilung.

[22] E. JANSEN, M. NUTTING, R. JANG und A. BALLS, *Inhibition of the Proteinase and Esterase Activities of Trypsin and Chymotrypsin by Diisopropyl Fluorophosphate; Cristallization of Inhibited Chymotrypsin*, J. Biol. Chem. *179*, 189–204 (1949).

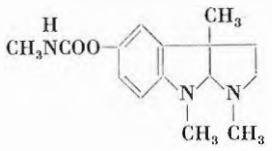
41

Urethane heterozyklischer Enole *Wirksame Verbindungen*			Urethane von Phenolen *Unwirksame Verbindungen*		
Produkt	Pseudocholinesterase	Cholinesterase	Produkt	Pseudocholinesterase	Cholinesterase
G 23 224	$4{,}1 \times 10^{-6}$	$9{,}4 \times 10^{-6}$	G 24 222	$> 2{,}3 \times 10^{-5}$	$> 1{,}3 \times 10^{-5}$
G 23 611	$8{,}3 \times 10^{-7}$	$4{,}0 \times 10^{-6}$	G 18 876	$> 5{,}6 \times 10^{-5}$	$> 5{,}5 \times 10^{-5}$
G 22 008	$6{,}1 \times 10^{-7}$	$1{,}2 \times 10^{-6}$	G 24 244	$> 4{,}8 \times 10^{-5}$	$> 4{,}8 \times 10^{-6}$
G 22 870	$3{,}5 \times 10^{-6}$	$6{,}5 \times 10^{-4}$	G 19 102	$4{,}3 \times 10^{-5}$	$4{,}3 \times 10^{-5}$
G 23 091	$2{,}8 \times 10^{-5}$		G 24 220	$1{,}3 \times 10^{-5}$	$1{,}2 \times 10^{-3}$

42



Prostigmin



Eserin

Eserin hemmt sowohl Pseudo- als auch Cholinesterase und die Novocainesterase, ein spezifisch das Novocain abbauendes Ferment, in kleinern Konzentrationen als die oben besprochenen Insektizide, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

43

Produkt	Pseudocholinesterase	Cholinesterase	Novocainesterase	Parpanitesterase
Eserin	3×10^{-7}	$6{,}7 \times 10^{-7}$	$1{,}5 \times 10^{-7}$	$3{,}7 \times 10^{-8}$
G 22 008	$6{,}1 \times 10^{-7}$	$4{,}0 \times 10^{-6}$	$2{,}0 \times 10^{-7}$	3.6×10^{-6}
Demeton	$2{,}6 \times 10^{-7}$	$6{,}5 \times 10^{-7}$		
Prostigmin	$1{,}5 \times 10^{-6}$	$6{,}3 \times 10^{-7}$		
G 24 480	$2{,}0 \times 10^{-6}$	$3{,}3 \times 10^{-5}$		
G 19 258	$1{,}6 \times 10^{-5}$	$2{,}0 \times 10^{-4}$	$7{,}5 \times 10^{-6}$	$4{,}5 \times 10^{-6}$

Bei der das Parpanit, ein Parkinson-Präparat, abbauenden Esterase hingegen sind die Stoffe G 19258 und G 22008 tausend- bis zehntausendmal wirksamer als Eserin.

Untersucht man nun die Cholinesterasehinhibitoren Eserin bzw. Prostigmin auf ihre insektiziden Eigenschaften, so ergibt sich folgendes Bild: Trotz der hohen Cholinesterasewirkung sind beide Substanzen insektizid praktisch unwirksam.

Beim Prostigmin ist nicht etwa die Quaternierung am Fehlen der insektiziden Wirkung schuld, denn auch G 24244 hat nur eine sehr schwache insektizide Wirkung.

Hingegen läßt sich ein insektizid wirksames Urethan eines heterozyklischen Enolsystems durch Quaternieren seiner insektiziden Wirkung praktisch vollständig berauben; dafür steigt die Cholinesterasewirkung sehr stark an, und die Toxizität gegenüber Warmblütern nimmt eher ab (siehe Tab. 45).

44

Produkt	Menge pro 100 cm²	Reaktion der Fliegen nach
Eserin	1 mg	24 Std.: 8% RL, Rest normal
Prostigmin Roche . . .	2,5 mg	24 Std.: 4% RL, Rest normal
G 24244 (tertiäre Base des Prostigmins).	0,1 mg	2 Std.: 8% RL, Rest normal
G 24480 . . .	0,001 mg	70 Min.: 100% RL
G 23091 . . .	0,001 mg	70 Min.: 100% RL

RL = Rückenlage

Zusammenfassend möchte ich feststellen: In der Klasse der Urethane zykloaliphatischer und heterozyklischer enolisierbarer Ringsysteme wurden die Dimethylcarbamate als die insektizid am besten wirksamen Derivate erkannt. Eine größere Anzahl Dimethylurethane sind gegen Fliegen, die durch die Behandlung von chlorierten Kohlenwasserstoffen resistent geworden sind, und gegen einige saugende Insekten, insbesondere Blattläuse, gut wirksam. Einige Vertreter weisen eine systemische Wirksamkeit auf; sie werden also im Saftstrom der Pflanzen geleitet. Zum Teil sind die Dimethylcarbamate gegen Nutzinsekten kaum schädlich, zum Teil besitzen sie eine hohe Toxizität gegenüber Warmblütern.

Einige Vertreter der Phosphor- und Thiophosphorsäureester von zykloaliphatischen, besonders aber heterozyklischen Enolen haben eine ausgezeichnete Wirkung gegen Fliegen, auch hochresistente Stämme, Blattläuse, Milben, Käfer, Zecken usw. Sie sind gegenüber Warmblütern zum Teil sehr giftig, zum Teil zeigen Ab-

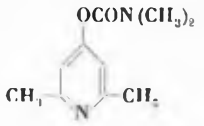
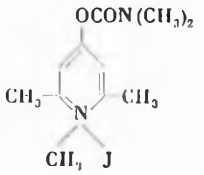
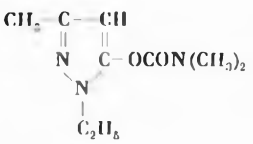
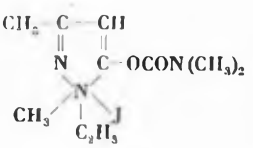
kömmlinge speziell von Pyrimidylthiophosphorsäuren eine verminderte Toxizität gegenüber Warmblütern. Einige Derivate, insbesondere von Pyrazolylphosphorsäuren haben eine ausgesprochen systemische Wirkung. Die besprochenen Phosphorsäureester sind wirksamer und giftiger für Warmblüter als die entsprechenden Thiophosphorsäureester. Im allgemeinen haben diese Phosphorderivate keine selektive Wirkung wie die Urethane, sondern verfügen über ein breiteres Wirkungsspektrum und meist über eine größere Dauerwirkung. Die Diäthylester haben sich als die wertvollsten Verbindungen erwiesen, wenn auch gewissen Dimethylestern infolge günstigerer Toxizität ebenfalls eine Bedeutung zukommt.

Anhand von Esteraschemmversuchen wurde festgestellt, daß zwischen Cholinesteraschemmwirkung und insektizider Wirkung nur in gewissen Fällen eine Parallelität besteht, bei andern Verbindungen scheint jedoch die Toxizität gegen Warmblüter eher mit den Cholinesteraschemmwerten in Beziehung zu stehen. Das Vorhandensein von starker Cholinesteraschemmung ist kein Maß für eine gute insektizide Wirkung, wie an den Beispielen von Prostigmin und Eserin gezeigt werden konnte. Die Cholinesteraschemmung scheint also für die Wirkungsweise von Urethanen und Phosphorsäureestern nur eine Wirkungs*komponente* und keinesfalls die alleinige Ursache zu sein. Endgültige Schlußfolgerungen über Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und insektizider Wirkung der besprochenen Substanzen konnten nicht gezogen werden.

Ich bin mir bewußt, daß diese Ausführungen nur eine vorläufige und unvollständige Übersicht darstellen, und insbesondere die Erklärungsversuche über die Wirkungsweise von Urethanen bzw. Phosphorsäureestern bedürfen einer wesentlichen Ergänzung, bevor sie uns befriedigen können.

Meinen Mitarbeitern A. Margot und Ch. Simon, Herrn K. Gass für seine technische Mithilfe und Herrn M. Spindler für seine wertvollen Hinweise auf die einschlägige Literatur möchte ich meinen besten Dank aussprechen.

45

		Pseudocholin-esterase	Cholin-esterase	LD 50 Maus *per os* mg/kg	Wirkung auf *Musca domestica* 100% RI. nach Min.
G 23 091		$2{,}8 \times 10^{-5}$	2.8×10^{-5}	150	10 mg : 7 1 mg : 10
G 23 587		$2{,}4 \times 10^{-6}$	$1{,}8 \times 10^{-6}$	270	10 mg : 5 h 1 mg : ∅
G 23 224		$4{,}1 \times 10^{-6}$	$9{,}4 \times 10^{-6}$	6	10 mg : 4 1 mg : 6
G 25 255		$2{,}8 \times 10^{-6}$	$2{,}65 \times 10^{-6}$	21	10 mg : 88 1 mg : über 160
Eserin		$2{,}7 \times 10^{-7}$	$8{,}1 \times 10^{-7}$	ca. 1	∅

Auswahl von Lösungsmittelsystemen zur multiplikativen Verteilung*

Von Dr. E. Hecker
Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen
Direktor: Prof. Dr. A. Butenandt

Die Verfahren der Substanztrennung durch multiplikative Verteilung sind im letzten Jahrzehnt zu wichtigen Methoden des Chemikers geworden. Entscheidend gefördert wurde ihre Entwicklung durch die Arbeiten von Martin und Synge in England und von Craig in den USA. Die Trennungsmethoden sind insbesondere für die Biochemie unentbehrlich, weil sie es gestatten, Stoffgemische bei größter Schonung der Substanzen und mit relativ geringem Zeitaufwand zu trennen, im Gegensatz etwa zur fraktionierten Destillation oder zur fraktionierten Kristallisation. Außerdem können durch multiplikative Verteilung sowohl kleine und kleinste Substanzmengen als auch große Mengen verarbeitet werden[1]. Beispiele dafür sind einerseits die Anwendung der Papierchromatographie oder der Craig-Verteilung und andererseits die Trennung von fabrikatorisch hergestelltem Penicillin durch Jantzen-Verteilung[2]. Die erwähnten Vorteile der Verfahren beruhen hauptsächlich darauf, daß die Verteilung der Substanzen zwischen zwei *flüssigen* Phasen stattfindet, die am Multiplikationsvorgang selbst im allgemeinen nicht beteiligt sind. Im Gegensatz dazu werden bei der Destillation die für den Multiplikationsprozeß erforderlichen beiden Phasen (Flüssigkeit und Dampf) von dem zu trennenden Gemisch selbst gebildet, wobei zur Erzeugung der notwendigen Dampfmenge bei erhöhten Temperaturen gearbeitet werden muß. Für den Erfolg einer Verteilung ist die Auswahl der beiden flüssigen Phasen von entscheidender Bedeutung. Die Zusammensetzung eines Lösungsmittelsystems kann meist in ziemlich weiten Bereichen geändert werden, ohne daß die Mischungslücke verschwindet, und es soll im folgenden gezeigt werden, wie man die Freiheit in der Wahl der Phasenpaare ausnützen kann, um die Trennung eines gegebenen Substanzgemisches mit möglichst geringem Aufwand an Zeit und Apparaturen zu erzielen.

Die Verfahren der Verteilung gehen auf den von Nernst formulierten Verteilungssatz[3] zurück, der besagt, daß sich eine Substanz zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten in einem konstanten und reproduzierbaren Verhältnis verteilt, dessen Zahlenwert bei flüssigen und festen Stoffen nur von der Temperatur, nicht aber von der Konzentration der Substanz abhängt. Außerdem fordert der Nernstsche Verteilungssatz, daß sich bei Gegenwart mehrerer Molekelarten jede einzelne Molekelart unabhängig von der Gegenwart der anderen verteilt. Die Gültigkeit des Nernstschen Verteilungssatzes ist beschränkt auf niedrige Konzentrationen; er gilt bei der Verteilung organischer Substanzen meist bis zu Konzentrationen von 0,1 Mol/l. Für die folgenden Betrachtungen wird die Einhaltung dieses Konzentrationsbereiches vorausgesetzt. Der Nernstsche Verteilungssatz läßt sich dann durch die einfache Gleichung

$$\frac{c_l}{c_s} = k_i \qquad (1)$$

wiedergeben, wobei die Konzentration in der leichten Phase (c_l) und die Konzentration in der schweren Phase (c_s) z. B. in Mol/l ausgedrückt wird. k_i ist der *individuelle* Verteilungskoeffizient jeder einzelnen Molekelart. Beispielsweise haben bei der Verteilung einer Säure sowohl die Anionen als auch die undissoziierten Molekeln sowie eventuell auftretende Assoziate *verschiedene* individuelle Verteilungskoeffizienten. Diese können mit den üblichen Methoden, wie Titration, gravimetrische Bestimmung des Verdampfungsrückstandes u. a., nicht bestimmt werden, weil nur die Gesamtkonzentration der Säure in beiden Phasen erfaßt wird.

Für die Verfahren der Verteilung ist daher nur der durch das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen gegebene Verteilungskoeffizient

$$\frac{C_l}{C_s} = K \qquad (2)$$

von Bedeutung. Sein Zahlenwert ist nach Nernst von der Konzentration unabhängig, wenn in jeder Phase nur eine Molekelart der Substanz vorkommt, so daß c_l und c_s in Gleichung (1) gleich der Gesamtkonzentration in der jeweiligen Phase wird. Gleichung (2) läßt sich umformen zu

$$C_l = K \cdot C_s \qquad (3)$$

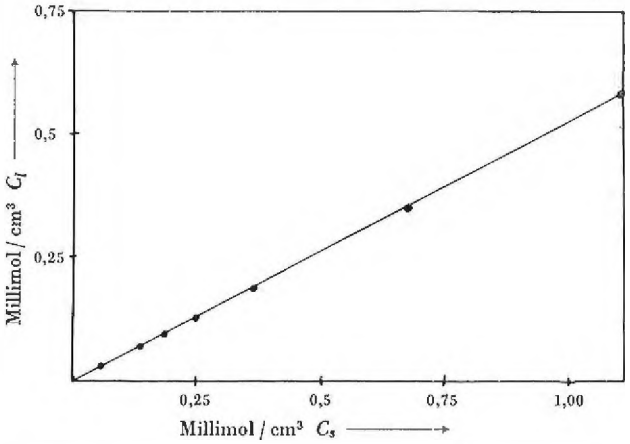


Abb. 1. Verteilungsisotherme des Trimethylamins[4] im System Benzol/Wasser bei Zimmertemperatur

* Vortrag, gehalten auf dem Kolloquium über Gemischzerlegung in Bern vom 12. bis 14. Januar 1954.

[1] Vgl. E. Hecker, demnächst in Österr. Chem.-Ztg.

[2] Zur Nomenklatur der Verfahren vgl. E. Hecker und K. Allemann, Z. Angew. Chem. *66*, 557 (1954).

[3] W. Nernst, *Theoretische Chemie*, 11.–15. Auflage. Verlag Enke, Stuttgart 1926.

[4] W. Herz und H. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. *38*, 1138 (1905).

und man erkennt, daß sich bei graphischer Darstellung in einem C_l-C_s-Diagramm (Abb. 1) eine Gerade mit dem Anstieg K ergeben muß, wenn K von der Gesamtkonzentration unabhängig ist. Die im C_l-C_s-Diagramm dargestellte Kurve wird als Verteilungsisotherme bezeichnet; sie hat z. B. für Trimethylamin in dem in Abb. 1 angegebenen Konzentrationsbereich die Form einer Geraden.

Abweichungen von der linearen Form findet man z. B. bei der Verteilung von Essigsäure im System Benzol/Wasser. Wenn man voraussetzt, daß die Essigsäure in der Benzolphase praktisch nur als bimolekulares Assoziat, in der wäßrigen Phase dagegen nur als undissoziierte Molekel vorkommt, so erhält man für das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen in beiden Phasen den Ausdruck

$$\frac{\sqrt{C_l}}{C_s} = K. \qquad (4)$$

Die Verteilungsisotherme hat also die Form einer Parabel (Abb. 2). Nichtlineare Verteilungsisothermen machen die Trennung eines Gemisches durch multiplikative Verteilung unmöglich oder erschweren sie erheblich. Durch Verwendung eines geeignet zusammengesetzten Lösungsmittelsystems läßt sich jedoch häufig eine lineare oder wenigstens eine annähernd lineare Verteilungsisotherme erzielen.

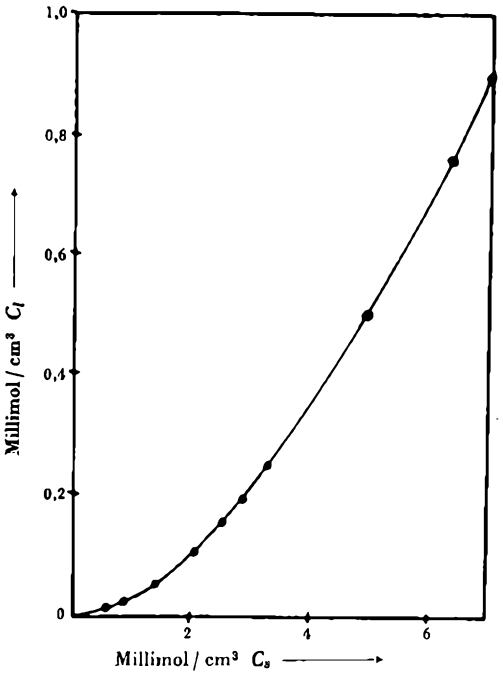


Abb. 2. Verteilungsisotherme der Essigsäure[4] im System Benzol/Wasser bei Zimmertemperatur

Wählt man z. B. an Stelle des Systems Benzol/Wasser einen höheren Äther für die Oberphase und eine Pufferlösung für die Unterphase, so ergibt sich auch für Essigsäure die erwünschte lineare Verteilungsisotherme.

Außer auf die Form der Verteilungsisothermen hat die Wahl der Lösungsmittel aber auch entscheidenden Einfluß auf den Trennfaktor, der ein Maß für die Trennbarkeit von Substanzen darstellt. Der Trennfaktor ist definiert durch das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten zweier Substanzen A und B

$$\frac{K_A}{K_B} = \beta \geq 1. \qquad (5)$$

Je kleiner sein Zahlenwert ist, desto größer wird der apparative Aufwand zur Trennung der Substanzen A und B; bei $\beta = 1$ ist eine Trennung durch multiplikative Verteilung nicht möglich.

Ein Maß für den apparativen Aufwand bei der CRAIG-Verteilung ist die Zahl n der Verteilungsschritte. Die Trennfunktion Gleichung (6) stellt die quantitative Beziehung zwischen dem Trennfaktor β, der Zahl n der Verteilungsschritte und der Ausbeute an reiner Substanz dar[5].

$$n = \frac{C_R}{\frac{\beta + 1}{\sqrt{\beta}} - 2} \qquad (6)$$

Beispielsweise hat der Trennfaktor für Östron und 17-β-Östradiol im System Hexan (60 %)/Essigester (40 %)/Äthanol (50 %) den Wert $\beta = 2{,}41$. Wie man aus Abb. 3 entnehmen kann, sind zur Trennung der beiden Steroide $n = 190$ Verteilungsschritte erforderlich, wenn man nach Beendigung der Verteilung die eingesetzten Substanzmengen zu 99,7 % in reiner Form erhalten will. Der Verlauf der Kurven in Abb. 3 zeigt, daß bei kleinen Trennfaktoren schon die Vergrößerung von β um wenige Zehnteleinheiten eine beträchtliche Einsparung an Verteilungsschritten erbringt.

Für die Trennung eines Gemisches mit möglichst wenig Aufwand sind lineare Verteilungsisothermen der zu trennenden Substanzen erwünscht, außerdem möglichst große Trennfaktoren sowie günstige Werte der Verteilungskoeffizienten ($0{,}1 \leq K \leq 10$). Diese Bedingungen können durch geeignete Auswahl der Lösungsmittel erfüllt werden, wobei gleichzeitig noch weitere Anforderungen zu berücksichtigen sind, z. B.:

große Kapazität des Systems
keine irreversible Reaktion mit der Substanz
große Dichteunterschiede der Phasen
geringe Viskosität
keine Neigung zur Emulsionsbildung
Möglichkeit zur leichten Rückgewinnung der Substanzen u. a. m.

Die Schwierigkeit der Auswahl geeigneter Lösungsmittelsysteme besteht darin, daß die optimale Erfüllung der einen Voraussetzung dem System häufig in anderer Hinsicht unerwünschte Eigenschaften verleiht und umgekehrt. Aus diesem Grunde muß man bei der Wahl der Phasenpaare meist zwischen konkurrierenden Einflüssen Kompromisse eingehen. Diese können nur unter

[5] E. HECKER, Z. Naturforsch. *8b*, 77 (1953).

sorgfältiger Berücksichtigung der Eigenschaften der Lösungsmittel und der zu verteilenden Substanzen für jeden Einzelfall besonders geschlossen werden.

Wichtige Anhaltspunkte über die Beeinflussung des Verteilungsverhaltens einer Substanz durch die verschiedensten Lösungsmittel ergeben sich aus der Kenntnis der molekularen Vorgänge bei der Verteilung. Man weiß seit langem, daß bestimmte Substituenten, wie z. B OH-, NH_2- und COOH-Gruppen, den Verteilungskoeffizienten einer Verbindung im System organisches Lösungsmittel/Wasser zugunsten der Wasserphase verschieben, während eine Verlängerung der Kohlenstoffkette in der entgegengesetzten Richtung wirkt. Hiernach kann man zwischen hydrophilen und hydrophoben Substituenten unterscheiden. Die Substituenten der erstgenannten Art werden häufig auch als polar, Kohlenwasserstoffreste dagegen als unpolar bezeichnet und die Verteilung als das Resultat der entgegengesetzten Wirkung der verschiedenen Molekelbereiche aufgefaßt. Die Bezeichnung Polarität wird dabei jedoch meist in ganz unbestimmtem Sinne verwendet. Tatsächlich ist die Wechselwirkung zwischen den Molekeln gelöster Substanzen auf verschiedene Arten von zwischenmolekularen Kräften zurückzuführen. Es können daran sowohl Induktions- als auch Dispersionskräfte sowie Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sein. In den letzten Jahren ist von zahlreichen Autoren gezeigt worden, daß gegenüber der Wirkung von H-Brücken-Bindungen die Wechselwirkung durch Dispersions- und Induktionskräfte im allgemeinen weit zurücktritt. Das Verteilungsverhalten organischer Substanzen ist daher qualitativ zu verstehen, wenn man zur Deutung des Verteilungskoeffizienten die Tendenz der Substanzen zur Ausbildung von H-Brücken mit den Lösungsmitteln der Ober- und Unterphase heranzieht. Darauf soll am Beispiel der Verteilung im System Äther/Wasser näher eingegangen werden.

Die Wassermolekel hat in bezug auf Wasserstoffatome sowohl Donator- als auch Akzeptoreigenschaften. Ihre Donatoreigenschaften gehen auf die beiden Wasserstoffatome zurück, ihre Akzeptoreigenschaften auf die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms. Die Wassermolekeln sind infolgedessen durch verhältnismäßig kräftige, dreidimensionale H-Brücken-Bindungen miteinander vernetzt. Die Äthermolekel hat dagegen ausschließlich Akzeptoreigenschaften, die außerdem gegenüber der des Wassers weniger stark ausgeprägt sind, weil das Sauerstoffatom durch die beiden Äthylgruppen abgeschirmt ist. Da die Wasserstoffatome der C–H-Bindung im allgemeinen für die Bildung einer Wasserstoffbrücke nicht in Frage kommen, bestehen zwischen den Äthermolekeln keine direkten H-Brücken. In der Ätherphase vorkommende Wassermolekeln werden aber nicht nur miteinander, sondern auch mit Äthermolekeln vernetzt sein; allerdings ist die Vernetzung in der Ätherphase viel schwächer als in der Wasserphase. Diese Verhältnisse sind an Abb. 4 schematisch dargestellt.

Aus diesem rohen Bild über den molekularen Zustand der beiden Phasen ergibt sich, daß eine Kohlenwasserstoffmolekel, von der nur wenig weitreichende Dispersionskräfte, aber keine H-Brücken-Bindungen ausgehen, nur sehr schwer aus der Ätherphase in die Wasserphase übertreten kann. Um dies zu tun, müßte sie die vernetzten Wassermolekeln auseinanderzwängen. Die Kohlenwasserstoffmolekel wird daher aus der Wasserphase hinaus in die Ätherphase gedrängt. Aus diesem Grunde muß man für einen Kohlenwasserstoff im System Äther/Wasser einen sehr großen Verteilungskoeffizienten erwarten.

Umgekehrt verhalten sich Molekeln mit Gruppen, die zur Ausbildung intermolekularer H-Brücken-Bindungen befähigt sind. Diese lagern sich infolge ihrer Eigenschaften an Wassermolekeln an und treten um so leichter in die Wasserphase über, je wirksamer und je zahlreicher die erwähnten Gruppen sind.

Eine Übersicht über das Verteilungsverhalten zahlreicher aliphatischer Verbindungen im System Äther/Wasser vermittelt Abb. 5. Man er-

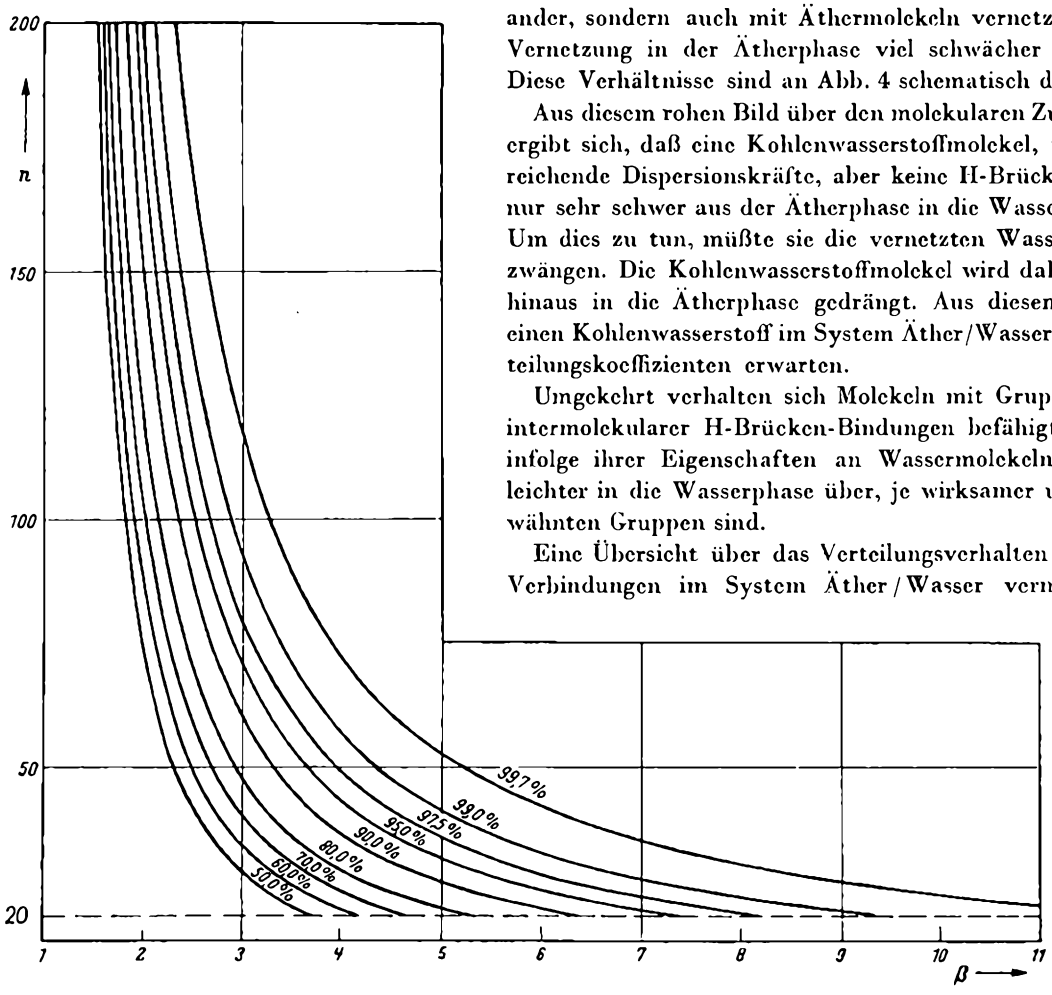


Abb. 3. Die Trennfunktion für den Grundprozeß der CRAIG-Verteilung in graphischer Darstellung. C_R [Gl. (6)] ist eine Reinheitskonstante, die für jede der angegebenen Ausbeuten einen bestimmten Zahlenwert hat[5]

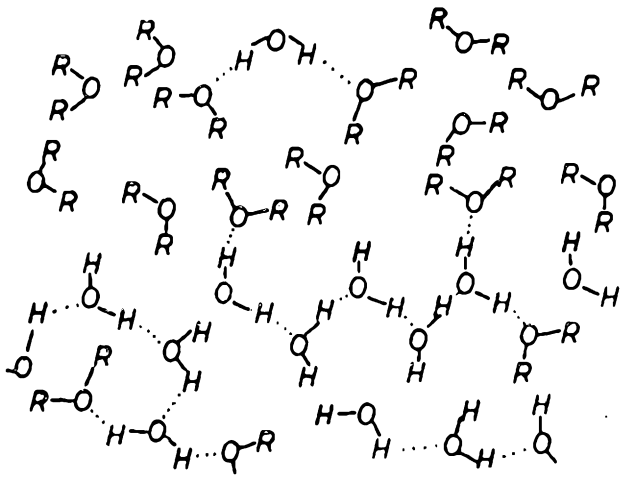


Abb. 4. Erläuterung im Text

kennt, daß der Verteilungskoeffizient in homologen Reihen mit steigender Kettenlänge zunimmt, und zwar im allgemeinen um einen konstanten Betrag. Abweichungen von dieser Regelmäßigkeit treten meist bei

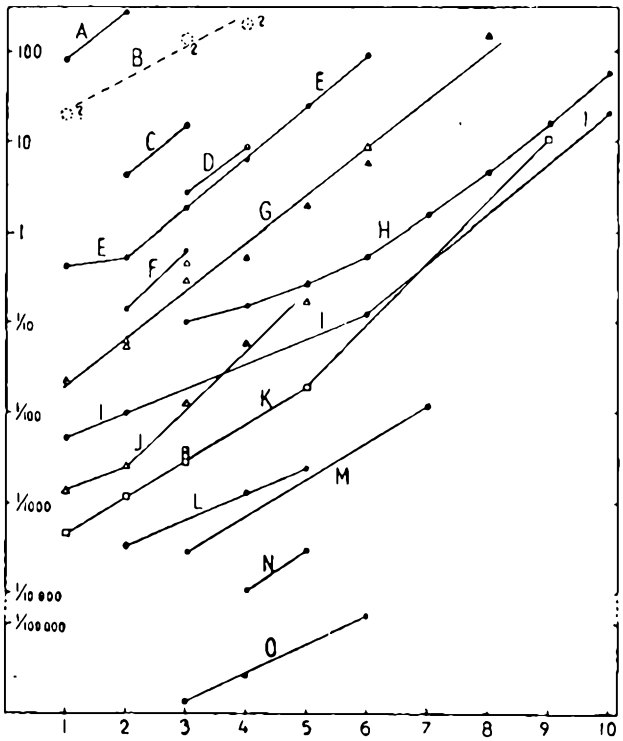
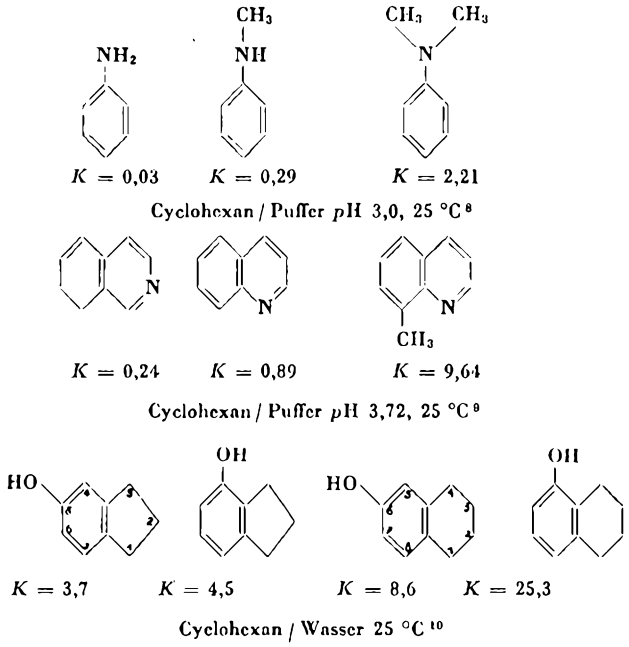


Abb. 5. Ordinate: Verteilungskoeffizient im System Äther/Wasser in logarithmischem Maßstab, Abszisse: Zahl der C-Atome in der Molekel[6]. *A* Alkyljodide, *B* Methankohlenwasserstoffe (sehr unsichere Werte), *C* α-Bromfettsäuren, *D* Alkylacetate, *E* Fettsäuren, *F* Alkylcarbamate, *G* Alkylamine, *H* Dicarbonsäuren, *I* Glykole, *J* Fettsäureamide, *K* Alkylharnstoffe, *L* Diamine, *M* (Alkyl)malonamide, *N* vierwertige Alkohole, *O* α-Aminosäuren

den ersten Gliedern einer Reihe auf (Abb. 5 z. B. *E*, *J*). Wenn man Verbindungen mit gleicher Anzahl von C-Atomen vergleicht, so erkennt man, daß der Verteilungskoeffizient um so kleinere Werte annimmt, je größer die Zahl der Protonendonatoren und -akzeptoren in einer Molekel ist (Abb. 5).

Ähnliche Regelmäßigkeiten findet man auch bei Aromaten. Z. B. steigt der Verteilungskoeffizient der Methylaniline im System Cyclohexan/Puffer *p*H 3,0 mit zunehmendem Methylierungsgrad an (Tab. 1). In der Reihe Isochinolin, Chinolin, 8-Methylchinolin (Tab. 1) steigt der *K*-Wert ebenfalls an, weil die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Heterostickstoffatom und den Wassermolekeln der Unterphase in zunehmendem Maße sterisch behindert wird. Besonders deutlich ist der Einfluß der sterischen Behinderung einer Wasserstoffbrückenbindung am Beispiel einiger Indanole und Tetrahydronaphtole (Tab. 1). Die Oxygruppe des 5-Indanols ist durch die benachbarte Methylengruppe des Fünfrings nicht behindert, während die Oxygruppe des 4-Indanols etwas behindert wird. Noch stärker tritt dieser Effekt für die Oxy-Gruppe des 5-Oxy-1,2,3,4-Tetrahydro-naphtalins in Erscheinung. Die Befunde stimmen mit Untersuchungen von ARNOLD und Mitarbeitern[7] überein, die auf anderem Wege zu demselben Ergebnis geführt haben.

Tab. 1. Verteilungsverhalten einiger Aromaten



Da man mit Hilfe der multiplikativen Verteilung insbesondere die Trennung von Substanzgemischen anstrebt, ist es von größtem praktischem Nutzen, den Einfluß der Zusammensetzung des Lösungsmittelsystems auf den Trennfaktor zu kennen. Man muß für zwei Verbindungen um so kleinere Trennfaktoren erwarten, je

[6] R. COLLANDER, Acta Chem. Scand. 3, 717 (1949).

[7] R. T. ARNOLD und J. RICHTER, J. Amer. Chem. Soc. *70*, 3505 (1948).

[8] C. GOLUMBIC und G. GOLDBACH, J. Amer. Chem. Soc. *73*, 3966 (1951).

[9] C. GOLUMBIC und M. ORCHIN, J. Amer. Chem. Soc. *72*, 4145 (1950).

[10] M. ORCHIN und C. GOLUMBIC, J. Amer. Chem. Soc. *71*, 4151 (1949).

ähnlicher ihre chemische Konstitution ist. Nach den Messungen von COLLANDER (Abb. 5) kann man im System Äther/Wasser für zwei aufeinander folgende Glieder einer homologen Reihe im allgemeinen mit einem Trennfaktor von $\beta = 2$ bis $\beta = 4$ rechnen. Diese Durchschnittswerte können in vielen Fällen durch geschickte Zusammenstellung von Lösungsmittelsystemen vergrößert werden. Ein Beispiel dafür ist in Tab. 2 wiedergegeben.

Im System *n*-Heptan/97,5prozentige Essigsäure wurde für Palmitin- und Stearinsäure ein Trennfaktor von $\beta = 1{,}48$ gemessen. Es läßt sich mit Hilfe von Gleichung (6) leicht ausrechnen, daß zur Trennung der Säuren in diesem System durch den Grundprozeß der CRAIG-Verteilung 900 Verteilungsschritte erforderlich sind, wenn 99,7% der beiden im Gemisch enthaltenen Säuren nach der Verteilung in reiner Form vorliegen sollen.

Fügt man dem System Acetonitril bzw. Formamid zu, so steigt der Trennfaktor an und entsprechend fällt die Zahl der Verteilungsschritte ($n_{99{,}7\%}$) erheblich ab (Tab. 2). Acetonitril und Formamid sind geeignet, mit der Essigsäure der Unterphase sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen; *n*-Heptan wird daher aus der Unterphase verdrängt, wenn man die erwähnten Lösungsmittel zusetzt, d. h. die Mischbarkeit der beiden Phasen nimmt ab. In noch stärkerem Ausmaß ist dies der Fall, wenn man Acetonitril, Formamid und Eisessig *zusammen* als Unterphase verwendet (Tab. 2); parallel mit der Abnahme der Mischbarkeit steigt der Trennfaktor für die beiden Fettsäuren auf den Wert $\beta = 4{,}1$ an. In diesem System ist eine Trennung der Substanzen schon mit relativ wenigen Verteilungsschritten möglich. Das Beispiel ist die Nutzanwendung einer Regel, die schon JANTZEN[11] bekannt war: Der Trennfaktor zweier Substanzen ist im allgemeinen um so größer, je weniger

Tab. 2. Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren für Palmitin- und Stearinsäure in verschiedenen Systemen[12]

Lösungsmittelsystem	Stearinsäure K	Palmitinsäure K	β	$n_{99{,}7\%}$
n-Heptan/Essigsäure (97,5%)	4,96	3,35	1,48	900
n-Heptan (11) / Essigsäure (5), Acetonitril (5). . . .	5,92	3,61	1,64	581
n-Heptan (4) / Essigsäure (3), Formamid (1). . . .	24,0	12,0	2,00	292
n-Heptan (3) / Essigsäure (1), Acetonitril (1), Formamid (1). . . .	25,4	6,2	4,1	70

[11] E. JANTZEN, Dechema-Monographie Nr. 48, Verlag Chemie, Berlin 1932.

[12] E. H. AHRENS und L. C. CRAIG, J. Biol. Chem. *195*, 299 (1952).

die zur Verteilung verwendeten Phasen miteinander mischbar sind. Von dieser Regel sind bis jetzt nur wenige Ausnahmen bekanntgeworden, und auch diese lassen sich verstehen, wenn man die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekeln berücksichtigt.

Durch Verwendung von Essigsäure als Komponente der Unterphase der in Tab. 2 aufgeführten Systeme wird, außer einer starken Vernetzung der Molekeln in der Unterphase erreicht, daß die Verteilungsisotherme der beiden Fettsäuren trotz der Assoziation linear bleibt. *n*-Heptan nimmt Essigsäuremolekeln auf, die mit der höheren Fettsäure in der *n*-Heptan-Phase assoziieren. Dann liegen praktisch nur z. B. Palmitinsäure-Essigsäure-Doppelmolekeln, aber keine Palmitinsäure-Palmitinsäure-Assoziate vor, die eine Abweichung der Verteilungsisotherme von der linearen Form verursachen würden. In der Unterphase wird außerdem durch den Gehalt an Essigsäure die Dissoziation zurückgedrängt.

Eine qualitative Übersicht über die Mischbarkeit von Lösungsmitteln gibt eine *Systematik der Flüssigkeiten*, die auf der Tendenz der Molekeln zur Ausbildung von H-Brücken beruht. Eine solche Systematik gibt außerdem Auskunft über die Wirkung von Lösungsmittelzusätzen auf Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren gelöster Substanzen.

Man kann die gebräuchlichen Lösungsmittel in fünf Klassen einteilen, die sich durch Zahl und Stärke der H-Brücken-Bindungen unterscheiden, die zwischen den Molekeln wirksam sind:

Klasse I *Dreidimensionales Netz starker H-Bindungen*, z. B. Wasser, mehrwertige Alkohole, Aminoalkohole, Oxysäuren, Polyphenole, Di- und Tricarbonsäuren.

II *Aktive H-Atome und elektronegative Atome mit freien Elektronenpaaren*, z. B. Alkohole, Säuren, Phenole, primäre und sekundäre Amine, Oxime, Nitroverbindungen und Nitrile mit α-ständigen H-Atomen.

III *Elektronegative Atome, jedoch keine aktiven H-Atome*, z. B. Äther, Ketone, Aldehyde, Ester, tertiäre Amine, Nitroverbindungen und Nitrile ohne α-ständige H-Atome.

IV *Aktive H-Atome, aber keine elektronegativen Atome*, z. B. Chloroform, Trichloräthylen, Methylenchlorid, Tetrachloräthan.

V *Keine Möglichkeit zur Bildung von H-Brücken*, z. B. Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Kohlenwasserstoffe.

Ordnet man zwei beliebige Flüssigkeiten ihren H-Bindungs-Klassen zu, so kann man ihre Mischbarkeit abschätzen. Diese ist im allgemeinen um so größer, je näher sich die beiden Molekeln in ihren H-Bindungs-Klassen stehen (Abb. 6).

Durch die Zuordnung der Lösungsmittel zu ihren H-Bindungs-Klassen wird nur eine sehr rohe Einteilung erzielt. In Wirklichkeit bestehen fließende Übergänge in der Mischbarkeit von Lösungsmitteln, und man kann das Schema Abb. 6 weiter vervollständigen, wenn man die Flüssigkeiten innerhalb der H-Bindungs-Klassen nach aufsteigender Löslichkeit, z. B. in Wasser (Klasse I)

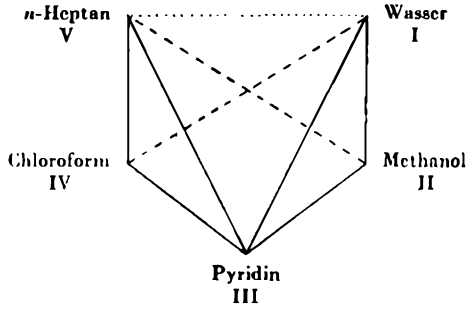


Abb. 6. Mischbarkeit einiger typischer Vertreter der H-Bindungs-Klassen, schematisch: ..... Phasen praktisch ineinander unlöslich, - - - - - - - - Phasen teilweise ineinander löslich, ——— keine Ausbildung zweier Phasen

oder in *n*-Heptan (Klasse V), anordnet. Dadurch kommt man zu einer Reihenfolge der Lösungsmittel (Tab. 3), die zuverlässigere Anhaltspunkte über ihre Mischbarkeit vermittelt. Je weiter zwei Lösungsmittel in dieser Folge voneinander entfernt stehen, desto weniger sind sie miteinander mischbar. Diese Anordnung der Lösungsmittel soll deshalb als «mixotrope Reihe» bezeichnet werden, in Analogie zu der zuerst von TRAPPE[13] angegebenen «eluotropen Reihe» für die Chromatographie.

Tab. 3. Die mixotrope Reihe der Flüssigkeiten

Salzlösungen (Puffer)	Essigester und Homologe
Anorganische Säuren	Methyläthylketon
Wasser	Diäthyläther und Homologe
Milchsäure	Methylenchlorid
Formamid	Tetrachloräthan
Morpholin	*Chloroform*
Ameisensäure	Dichloräthan
Nitromethan	Trichloräthan
Acetonitril	Benzol
Essigsäure und Homologe	Toluol
Methanol	Tetrachlorkohlenstoff
Glykolmonomethyläther	Schwefelkohlenstoff
Äthanol und Homologe	Cyclopentan
Phenol	Cyclohexan
Anilin	2,2,4-Trimethylpentan
Aceton	*Heptan*
Dioxan	Hexan
Tetrahydrofuran	Paraffinöl
Pyridin und Homologe	

Die mixotrope Reihe kann selbstverständlich nur qualitativen Charakter haben. Häufig kann man die Reihenfolge benachbarter Lösungsmittel umkehren, ohne daß dadurch ein ernster Fehler begangen würde. Auch lassen sich die höheren Glieder einer homologen Reihe nicht widerspruchsfrei einordnen. So gehören z. B. Methanol und die homologen Alkohole der Klasse II an, obwohl die höheren Glieder vom Butanol an mit Wasser zweiphasige Systeme bilden. Diese Fälle lassen sich jedoch relativ leicht übersehen, und trotz der Unvollkommenheiten im einzelnen kann man die mixotrope Reihe der Flüssigkeiten bei der Auswahl von Lösungsmittelsystemen zur multiplikativen Verteilung mit Vorteil heranziehen. Wenn man auch die zu verteilende Substanz in die Reihe einordnet, erhält man Anhaltspunkte über diejenigen Lösungsmittel, die sich zur Verteilung der Substanz eignen. Die ausgesuchten Lösungsmittelkombinationen werden dann durch Bestimmung von Verteilungskoeffizienten überprüft und so lange weiterverändert, bis ein System mit befriedigenden Eigenschaften herausgearbeitet ist. In welcher Weise die mixotrope Reihe dabei Anwendung finden kann, soll an einem einfachen Beispiel erläutert werden.

Die β-Anthrachinoncarbonsäureester des Octanols und des Hexenols gehören entsprechend ihren funktionellen Gruppen in Klasse III, stehen jedoch wegen der großen hydrophoben Reste der Klasse V sehr nahe. Sie sind in Wasser vollkommen unlöslich, so daß man z. B. im System *n*-Heptan/Wasser einen außerordentlich hohen *K*-Wert erhält, der zur multiplikativen Verteilung ungeeignet ist. Für die Unterphase ist daher als Lösungsmittel eine Flüssigkeit der Klasse II, z. B. Methanol, besser geeignet. Tatsächlich ist der im System *n*-Heptan/Methanol bestimmte Verteilungskoeffizient sehr klein. Um ihn zu erhöhen, kann man dem System Wasser zusetzen (vgl. Stellung in der mixotropen Reihe) und eine Zunahme des Verteilungskoeffizienten außerdem durch Zusatz eines Lösungsmittels der Klasse IV noch unterstützen. Es wurde Benzol gewählt, und man erkennt, daß die Verteilungskoeffizienten in den in Tab. 4 angegebenen Systemen günstiger liegen. Ihre Werte nehmen bei konstanter Zusammensetzung der Oberphase mit steigendem Wassergehalt der Unterphase zu. Gleichzeitig steigt auch der Zahlenwert des Trennfaktors an. Die Zahl der Verteilungsschritte, die sich entsprechend diesen Trennfaktoren aus Gleichung (6) ergeben, sind in der letzten Spalte aufgeführt. Mit zunehmendem Wassergehalt der Unterphase geht die Löslichkeit der Ester in der Unterphase zurück, d. h. die Kapazität des Systems nimmt ab. Damit ist dieser Möglichkeit zur Erhöhung des Trennfaktors in der Praxis eine Grenze gesetzt. Wenn man die Trennfaktoren bei gleich zusammengesetzten Unterphasen, aber verschiedener Zusammensetzung der Oberphasen vergleicht, so erkennt man, daß die Zahlenwerte um so niedriger liegen, je mehr Benzol in der Oberphase enthalten ist. In einem Fall wurde *n*-Heptan teilweise durch Cyclohexan ersetzt (Tab. 4) um den Gehalt an *n*-Heptan herabzusetzen. Gleichzeitig konnte dadurch auch eine geringfügige Erhöhung der Trennfaktoren erzielt werden. Bei nicht zu hohen Konzentrationen ist die Verteilungsisotherme in allen neun Systemen linear.

Auf Grund ähnlicher Überlegungen kommt man in den meisten Fällen zu Systemen, die aus mehr als zwei Lösungsmitteln bestehen. Tatsächlich leisten sinnvoll zusammengesetzte Mehrkomponentensysteme häufig mehr als Zweikomponentensysteme (vgl. dazu auch Tab. 2).

Besondere Bedeutung kommt der Auswahl der Lösungsmittel bei der Verteilung von Säuren und Basen

[13] E. TRAPPE, Biochem. Z. *305*, 150 (1940).

Tab. 4. K_A = Anthrachinoncarbonsäurecester des *n*-Octanols; K_B = Anthrachinoncarbonsäurecester des Hexen-2-ol-1[5]; n = Zahl der Verteilungsschritte nach Gleichung (6) für 99,7% Reinheit

	Methanol-Wasser 50 : x	G_A	G_B	β	$n_{99,7\%}$
n-Heptan-Benzol (10 : 1)	50 : 0	1,227	0,643	1,98	305
	50 : 1	1,86	0,849	2,19	231
	50 : 2	2,74	1,006	2,72	141
n-Heptan-Cyclohexan-Benzol (10 : 10 : 2)	50 : 0	1,256	0,607	2,07	269
	50 : 1	1,901	0,815	2,33	198
	50 : 2	2,67	1,005	2,66	147
n-Heptan-Benzol (10 : 2)	50 : 0	1,17	0,752	1,55	600
	50 : 1	1,493	0,865	1,725	481
	50 : 2	2,081	1,021	2,02	288

zu. Da bei diesen Substanzen meist mehrere Molekelarten in einer oder in beiden Phasen auftreten (Abb. 7), muß durch geeignete Zusammensetzung der Phasen vor allem die lineare Form der Verteilungsisotherme gewährleistet werden. Alle Flüssigkeiten der Klassen V und IV der mixotropen Reihe, also Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, fördern die Assoziation geeigneter Molekeln und führen daher zu mehr oder weniger konzentrationsabhängigen Verteilungskoeffizienten. Bei Verwendung von Flüssigkeiten der Klassen III und II erhält man dagegen auch bei der Verteilung von Carbonsäuren nur geringe Eigenassoziation. Hingegen kann die Dissoziation in der Unterphase Anlaß zu Störungen geben. Verwendet man aber eine Pufferlösung mit genügender Pufferkapazität als Unterphase, so werden alle Gleichgewichte festgelegt. Man hat dann zwar in jeder Phase verschiedene Molekelarten, aber trotzdem einen von der Gesamtkonzentration unabhängigen Verteilungskoeffizienten und damit auch die erwünschte lineare Verteilungsisotherme.

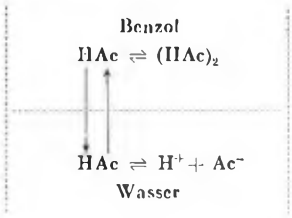


Abb. 7. Gleichgewichte bei der Verteilung einer Säure im System Benzol/Wasser

Die Verwendung von Pufferlösungen als wäßrige Phase bei der Verteilung von sauren und basischen Substanzen bringt auch noch weitere Vorteile. Unter Berücksichtigung des Dissoziationsgleichgewichts in der wäßrigen Phase läßt sich zeigen, daß für den Verteilungskoeffizienten K einer Säure näherungsweise die einfache Beziehung[13]

$$\log K = \log k_o + p_{k'} - p\mathrm{H} \qquad (7)$$

gilt, wenn k_o den individuellen Verteilungskoeffizienten der undissoziierten Säure und $p_{k'}$ den negativen Logarithmus ihrer Dissoziationskonstanten bedeutet. Bestimmt man also log K in Abhängigkeit vom pH-Wert, so erhält man eine Gerade mit dem Anstieg −1. Die Gültigkeit der Gleichung (7) konnte für viele Fälle experimentell bestätigt werden (Abb. 8). Der Zahlenwert des

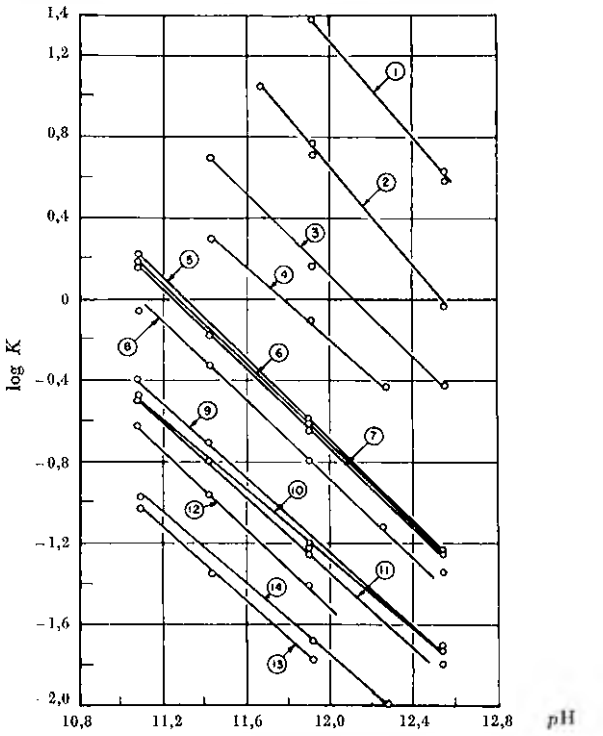


Abb. 8. Verteilungskoeffizienten einiger Phenole in Abhängigkeit vom pH im System Cyclohexan / 0,5 m Phosphatpuffer. Assoziation der Phenole in Cyclohexan wurde nicht beobachtet[15]. 1: o-Cyclohexylphenol, 2: p-Cyclohexylphenol, 3: o-Phenylphenol, 4: 2,6-Xylenol, 5: 2,4-Xylenol, 6: 3-Methyl-5-äthylphenol, 7: o-Äthylphenol, 8: 2,5-Xylenol, 9: p-Äthylphenol, 10: m-Äthylphenol, 11: 3,5-Xylenol, 12: o-Kresol, 13: m-Kresol, 14: p-Kresol

Verteilungskoeffizienten läßt sich also durch Wahl verschiedener pH-Werte des Puffers in weiten Bereichen verändern. Eine der Gleichung (7) entsprechende Beziehung gilt auch für die Verteilung schwacher Basen in gepufferten Systemen[14].

Aus Gleichung (7) ergibt sich für den Trennfaktor zweier Säuren A und B in demselben Lösungsmittelsystem

$$\beta = \beta_o \frac{k'_B}{k'_A} \qquad (8)$$

β_o ist der Trennfaktor für die undissoziierten Säuren, k'_A und k'_B sind ihre Dissoziationskonstanten. Entsprechend Gleichung (8) hängt der Trennfaktor in Pufferlösungen vom Verhältnis der Dissoziationskonstanten

[13] E. Hecker, *Verteilungsverfahren im Laboratorium*, Monographie Nr. 67 zur Angew. Chem., demnächst im Verlag Chemie, Weinheim.
[14] C. Golumbic, M. Orchin und S. Weller, J. Amer. Chem. Soc. *71*, 2624 (1949).

ab, und wenn $\frac{k'_B}{k'_A} > 1$ ist, ist auch $\beta > \beta_o$. Außerdem nimmt β bei Verwendung gepufferter Unterphasen meist höhere Werte an als bei ungepufferten Unterphasen, da wegen des Aussalzeffektes die gegenseitige Löslichkeit der Phasen geringer ist. Beide Effekte können in derselben Richtung wirken, so daß es auf diese Weise zu beachtlichen Vergrößerungen der β-Werte in gepufferten Systemen kommen kann. Einige Zahlenbeispiele dafür sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Mit diesen wenigen Beispielen sollte gezeigt werden, daß die Zusammenstellung der Lösungsmittelsysteme für den Erfolg einer Trennung durch multiplikative Verteilung entscheidend ist. Für die Auswahl geeigneter Lösungsmittel wurden Regeln aufgestellt, die sich aus den molekularen Vorgängen bei der Verteilung ableiten lassen. Ihre Anwendung ist besonders für den Praktiker von Nutzen, weil sie ein gezieltes Arbeiten ermöglichen und damit Zeit und Mühe ersparen.

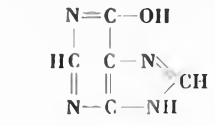
Substanzpaare	Cyclohexan/		
	Wasser	Puffer	
	pH 7,0 β_o	pH 11,08 β	pH 3,72 β
o-, m-Kresol	1,91	2,66	—
2,4-, 3,5-Xylenol	1,63	4,94	—
o-, m-Äthylphenol	2,55	4,68	—
Chinolin / Isochinolin	1,38	—	3,71
4-, 6-Methylchinolin	1,53	—	4,18
2-, 8-Methylchinolin	3,73	—	28,4

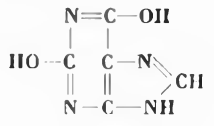
Tab. 5. Trennfaktoren von Phenolen[16] und Chinolinen[6] in gepufferten und ungepufferten Systemen

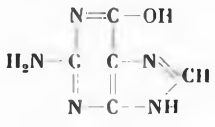
Die Biosynthese der Purine

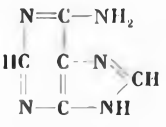
Von Dr. James Bäumler, Basel

Die biochemische Forschung hat sich von jeher eingehend mit der Stoffklasse der Purine befaßt, sind doch diese Verbindungen weit verbreitet und immer wieder als Bausteine interessanter und neuer Molekülgruppen beteiligt. Einerseits treten sie in Fermenten auf und stehen in enger Beziehung zum Aminosäurestoffwechsel, andererseits werden sie als charakteristische Bestandteile der Nukleinsäuren in die Nukleoproteide eingebaut und in Form dieser Makromoleküle in physiologisch bedeutenden Körpern, wie z. B. Zellkernen, Chromosomen, Viren, aufgefunden. Es sei auch an die zentrale Stellung der Adenosintriphosphorsäure als Energieüberträger im gesamten Stoffwechsel erinnert und an die Alkaloide, wie z. B. Coffein.


Hypoxantin


Xanthin


Guanin


Adenin

Trotz dieses vielseitigen Vorkommens war bis vor wenigen Jahren recht wenig über die Biosynthese der Purine bekannt. Einzig die Abbauprodukte der Purine waren genauer studiert. Erst die neueren Methoden mit Hilfe der isotopen Kohlenstoff- und Stickstoffatome erlaubten es, die Schwierigkeiten zu überwinden, so daß in den vergangenen Jahren einige Baustoffe und Zwischenprodukte der Purinsynthese erkannt und isoliert werden konnten. Die Kombination der Isotopentechnik mit der Papierchromatographie[1] ermöglichte es, mit so kleinen Substanzmengen zu experimentieren, daß auch die Ergebnisse durch Tierversuche gestützt werden konnten.

Im folgenden soll versucht werden, die zahlreichen Einzelarbeiten, die zur Aufklärung der Biosynthese der Purine erschienen sind, in einer übersichtlichen Form zusammenzufassen.

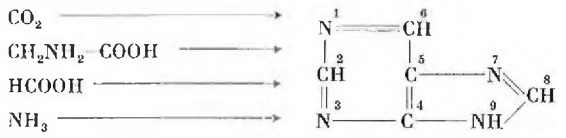
Ausgangsstoffe

Schon sehr früh wurde durch die Versuche an Hühnereiern gezeigt, daß der tierische Organismus zur Purinsynthese fähig ist. Auch Reptilien und vor allem Vögel vermögen wesentliche Mengen von Purinen aufzubauen. Durch Fütterungsversuche bei Vögeln und Hühnern und anschließender Isolierung der Harnsäure – das Purinabbauprodukt dieser Tierklassen – konnten schon Minkowski und Wiener zeigen, daß Zugabe von Glycin, Leucin, Asparagin und andern Aminosäuren, die durch Eiweißspaltung entstehen, eine vermehrte Harnsäureausscheidung zur Folge hatte. Dabei ist aber immer die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die zugeführten

[1] P. Boulanger und J. Montreuil, Bull. Soc. Chim. France *1952*, 844.

Aminosäuren zuerst in einfache Verbindungen, wie z. B. Glycin, abgebaut und erst diese Spaltprodukte zur weiteren Purinsynthese verwendet werden. Derartig angelegte Experimente lassen daher keine Schlüsse zu über die zur Biosynthese verwendeten Aminosäuren.

Neuere Versuche mit Verbindungen, die mit Isotopen markiert waren, zeigten, daß als Kohlenstoff- bzw. Stickstoffquellen Kohlensäure, «Formiat», Glycin und Ammoniak in Frage kommen.



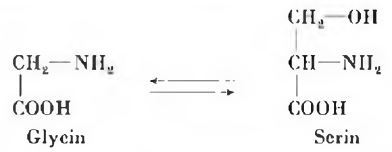
Purin

So verfütterten Buchanan und Sonne[2] Tauben C^{13}-haltiges Natriumformiat und isolierten die ausgeschiedene Harnsäure, wobei das Isotope C^{13} vor allem in 2-Stellung und zum Teil in 8-Stellung des Purinringsystems aufgefunden wurde. Ebenso werden das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe der Essigsäure und die α- und β-Kohlenstoffatome der Milchsäure hauptsächlich in 2- und 8-Stellung eingebaut[3].

Karlsson und Barker[4] injizierten Tauben subkutan oder intraperitoneal Natriumbicarbonat, dessen Kohlenstoff mit C^{14} markiert war. Aus den Exkrementen isolierten sie die Harnsäure, wobei festgestellt wurde, daß das Kohlenstoffatom des Bicarbonations in 6-Stellung des Purinrings einverleibt war. Zu diesem Ergebnis gelangten auch Sonne und Buchanan, die ähnliche Versuche mit C^{13}-haltigem Kohlendioxyd durchgeführt haben.

Eingehend wurde von verschiedenen Forschern das Problem bearbeitet, ob Glycin als Purinprekursor in Frage kommt. An Tauben konnten Buchanan und Sonne[5] schon 1946 zeigen, daß Glycin zur Purinsynthese benützt wird. Sie arbeiteten mit Glycin, dessen Carboxyl-Kohlenstoffatom mit C^{13} indiziert war, und fanden, daß bei der Synthese das Isotope in 4-Stellung des Purinrings erscheint[6]. Auch anhand von Wachstumsversuchen mit *Saccharomyces cerevisiae*[7] ließ sich zeigen, daß markiertes Glycin in die Purine eingebaut wird. Weiteren Einblick gewährten die Experimente von Abrams, Hammarsten und Shemin[8] an *Torulopsis utilis*. Sie setzten dem Hefenährboden Glycin, das mit N^{15} indiziert war, zu und isolierten aus den Nukleinsäurefraktionen das Guanin und Adenin. Durch Abbau dieser Verbindungen ließ sich zeigen, daß N^{15} in der 7-Stellung des Purinrings vorliegt. Gibt man zu *Aerobacter aerogenes*[9] markiertes Glycin, so werden in den isolierten Purinen Guanin und Adenin die zugefügten Isotopen ebenfalls wiedergefunden. Quantitative Untersuchungen lassen erkennen, daß das Stickstoffatom in 7-Stellung und das Carboxyl-Kohlenstoffatom des Glycins in 4-Stellung eingebaut wird. Daraus darf man schließen, daß das α-Kohlenstoffatom im Glycin wohl dem Kohlenstoffatom in 5-Stellung des Purinrings entspricht und daß die Atome in 4,5,7-Stellung im Purinring aus dem ursprünglichen Glycin stammen. Schließlich sei noch erwähnt, daß Shemin und Rittenberg[10] Untersuchungen mit Glycin, das mit N^{15} indiziert war, am Menschen durchführten. In der aus dem Urin isolierten Harnsäure wurde das Stickstoffisotope in Übereinstimmung mit den Tierversuchen in 7-Stellung gefunden.

Anhand der obigen Ausführungen darf wohl gesagt werden, daß die Herkunft der im Purinring enthaltenen Kohlenstoffatome weitgehend aufgeklärt ist. Sie stammen aus Glycin (4- und 5-Stellung) und aus Kohlensäure (6-Stellung). Auf den Einbau von «Formiat» soll später nochmals näher eingegangen werden. Der Übergang von Glycin mit zwei Kohlenstoffatomen in eine Aminosäure mit drei Kohlenstoffatomen ist schon lange bekannt, konnte doch, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht, eindeutig gezeigt werden, daß Glycin direkt in Serin umgewandelt werden kann. An Leberhomogenaten von Ratten[11] wurde markiertes Glycin inkubiert und anschließend die Proteine isoliert. Von den bei der Hydrolyse erhaltenen Aminosäuren zeigte einzig Serin einen hohen Isotopengehalt an. Zu gleichen Ergebnissen gelangte man bei Experimenten mit Hefen – *Torulopsis* –[12] und mit Ratten[13,14]. Daß die Purinsynthese nicht direkt über die freie Aminosäure Serin verläuft, geht aus den Versuchen von Elwyn und Springson[15] hervor, die mit markiertem Serin an Ratten durchgeführt wurden. Dabei zeigte es sich, daß Serin zuerst zu Glycin abgebaut und die beiden Bruchstücke, Glycin und ein Fragment mit einem Kohlenstoffatom, zur weiteren Purinsynthese verwendet werden. Das am Serin abgespaltene β-Kohlenstoffatom tritt über die von uns als «Formiat» bezeichnete Kohlenstoffquelle in 2- und 8-Stellung des Purinrings wieder in Erscheinung, wäh-

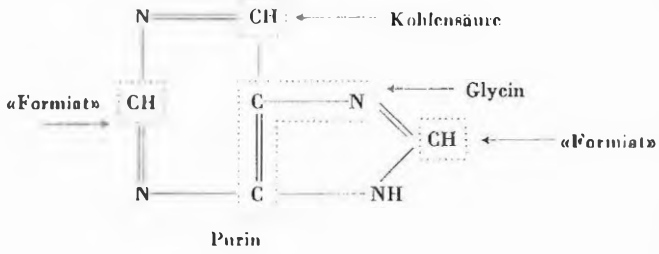


Glycin Serin

[2] J. M. Buchanan und J. C. Sonne, J. Biol. Chem. *166*, 781 (1946).
[3] J. C. Sonne, J. M. Buchanan und A. M. Delluva, J. Biol. Chem. *173*, 69 (1948).
[4] J. L. Karlsson und H. A. Barker, J. Biol. Chem. *177*, 597 (1949).
[5] J. M. Buchanan und J. C. Sonne, *l. c.*
[6] J. C. Sonne, J. M. Buchanan und A. M. Delluva, J. Biol. Chem. *166*, 395 (1946).
[7] R. Abrams, J. Amer. Chem. Soc. *73*, 1888 (1951).
[8] R. Abrams, E. Hammarsten und D. Shemin, J. Biol. Chem. *173*, 429 (1948).
[9] B. Sutton, F. Schlenk und C. H. Werkmann, Arch. Biochem. *32*, 85 (1951).
[10] D. Shemin und D. Rittenberg, J. Biol. Chem. *167*, 875 (1947).
[11] T. Winning, J. Morning und D. M. Greenberg, J. Biol. Chem. *175*, 127 (1948).
[12] C. Ehrensvärd, E. Sperber, E. Saluste, L. Reich und R. Stjernholm, J. Biol. Chem. *169*, 759 (1947).
[13] W. Sakami, J. Biol. Chem. *176*, 995 (1948).
[14] W. Sakami, J. Biol. Chem. *178*, 519 (1949).
[15] D. Elwyn und D. B. Springson, J. Biol. Chem. *207*, 407 (1954).

rend der Rest wie normales Glycin in 4,5,7-Stellung eingebaut wird.

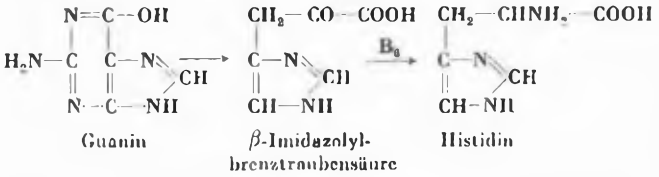
Was die Stickstoffatome des Purinrings anbetrifft, so ist einzig bekannt, daß das N-Atom in 7-Stellung vom Glycin stammt, während die beiden andern schlußendlich von Ammoniak geliefert werden, das von den Aminosäuren in genügender Menge geliefert wird.



Purin

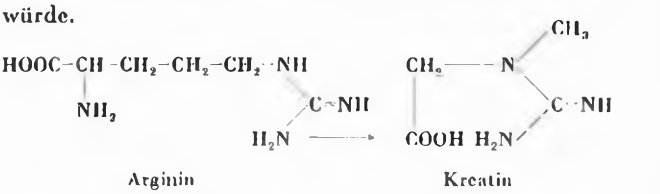
Zwischenprodukte

Weit schwieriger gestaltete sich die Aufklärung der in der Biosynthese der Purine auftretenden Zwischenprodukte. Die Vermutung lag nahe, daß sich der Purinring aus Aminosäuren bildet, in denen mindestens schon eines der beiden Ringsysteme – Pyrimidin- oder Imidazolring – vorgebildet ist. Wohl am einfachsten wäre die Synthese über Histidin zu denken, eine Hypothese, die sich aber nicht bestätigte. BROQUIST und SNELL[16] unternahmen Versuche an einem Stamm von *Streptococcus faecalis*, einem Mikroorganismus, der Histidin und Guanin zum Wachsen benötigt. Fügt man der Nährlösung nur Histidin zu, so bleibt jegliches Wachstum aus, was den Beweis erbringt, daß dieser Mikroorganismus nicht fähig ist, aus Histidin Guanin zu bilden. Umgekehrt ließ sich zeigen, daß *Lactobacillus arabinosus* und *Lactobacillus casei*[16], für die Histidin und Guanin Wachstumsfaktoren sind, die Fähigkeit



besitzen, aus Guanin Histidin zu bilden. Als Zwischenprodukt dieser Umwandlung wurde β-Imidazolylbrenztraubensäure nachgewiesen. Allerdings wird ein Zusatz von Vitamin B_6 benötigt, welcher wahrscheinlich verantwortlich ist für die Transaminierung der Ketosäure.

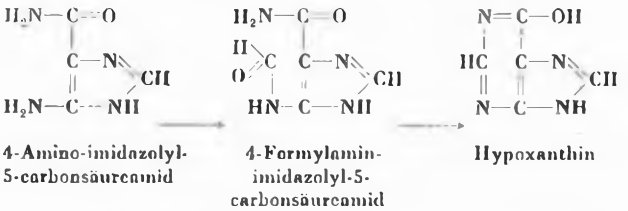
Ebenso falsch erwies sich die Hypothese, daß die Purinbildung über die Stufen Arginin–Kreatin verlaufen würde.



[16] H. P. BROQUIST und E. E. SNELL, J. Biol. Chem. *180*, 59 (1949).

Wohl konnte BLOCH[17] den ersten Schritt, die Umwandlung von Arginin in Kreatin, anhand von Versuchen mit Ratten und Tauben zeigen, doch ergaben Versuche zum Beweis der zweiten Stufe der Purinbildung aus Kreatin ein negatives Resultat. PLENTL und SCHOENHEIMER[18] verabreichten Tauben markierte Guanidoessigsäure, die rasch in Kreatin übergeht, und isolierten anschließend die Purinfraktionen, die aber frei von Isotopen waren.

Es ist bekannt, daß bei der durch die Sulfonamide bewirkten Hemmung von Mikroorganismen die Purinsynthese gestört wird, was zu einer Anreicherung der Vorstufe der Purine führen muß. Aus dieser Überlegung heraus gelang es schließlich, aus Kulturen von *Escherichia coli*, die durch Gegenwart von Sulfonamiden in ihrem Wachstum teilweise gehemmt wurden, einen normalerweise nicht vorhanden Stoff zu isolieren[19]. Das aus diesen Kulturen gewonnene Amin erwies sich identisch mit 4-Amino-imidazolyl-5-carbonsäureamid. Wie anfänglich schon erwähnt, wird Glycin als Ausgangsstoff bei der Purinbildung benötigt. In Übereinstimmung damit stehen die Versuchsergebnisse von SHIVE, EAKIN und RAUOL[20], die zeigen, daß Glycin ein Prekursor von 4-Amino-imidazolyl-5-carbonsäureamid ist.



Die Hypothese, daß 4-Amino-imidazolyl-5-carbonsäureamid eine Zwischenstufe in der Biosynthese der Purine ist, wurde durch Experimente verschiedener anderer Forschergruppen sichergestellt. An durch Gegenwart von Sulfadiazin gehemmten *Escherichia coli* kann mit 4-Amino-imidazolyl-5-carbonsäureamid durch Zugabe von Methionin (als Lieferant des noch fehlenden Kohlenstoffatoms) in Gegenwart katalytischer Mengen von p-Aminobenzoesäure eine Aufhebung der Sulfawirkung erzielt werden[21]. Eine Mutante von *Escherichia coli*, die Adenin zum Gedeihen benötigt, wächst bei Abwesenheit von Adenin weiter, wenn 4-Amino-imidazolyl-5-carbonsäureamid vorhanden ist[22]; dabei zei-

[17] K. BLOCH, J. Biol. Chem. *165*, 469 (1946).

[18] A. PLENTL und R. SCHOENHEIMER, J. Biol. Chem. *153*, 203 (1944).

[19] W. STETTEN und J. J. FOX, J. Biol. Chem. *161*, 333 (1945). W. SHIVE, W. W. ACKERMANN, K. GORDON, M. E. GETZENDANER und R. E. EAKIN, J. Amer. Chem. Soc. *69*, 725 (1947). J. S. GOTS. Arch. Biochem. *29*, 222 (1950). D. M. GREENBERG, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 6307 (1952).

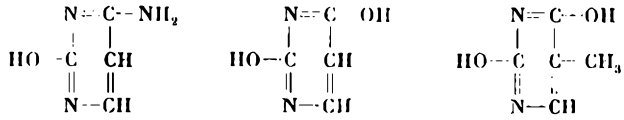
[20] W. SHIVE, R. E. EAKIN und J. M. RAOUL, J. Biol. Chem. *172*, 67 (1948).

[21] R. BEN-ISHAI, B. VOLCANI und E. D. BERGMANN, Experientia *7*, 63 (1951), und J. Biol. Chem. *194*, 521, 531 (1952).

[22] R. BEN-ISHAI, B. VOLCANI und E. D. BERGMANN, Arch. Biochem. *32*, 229 (1951). D. W. WOOLLEY und R. B. PRINGLE, J. Amer. Chem. Soc. *72*, 634 (1950). C. S. MILLER, S. GURIN und D. W. WILSON, J. Amer. Chem. Soc. *74*, 2892 (1952).

gen p-Aminobenzoesäure und Folsäure eine das Wachstum stimulierende Wirkung. Erinnern wir uns an das zuerst über die Ausgangsstoffe der Purinsynthese Gesagte, daß nämlich das Kohlenstoffatom in 2-Stellung aus dem «Formiat» stammt, so steht dies in Übereinstimmung mit den eben erwähnten Versuchen. Auch die mit p-Aminobenzoesäure- bzw. Folsäure-Zusätzen durchgeführten Experimente weisen auf die erwähnte Reaktionsfolge hin, daß 4-Amino-imidazolyl-5-carbonsäureamid zuerst formyliert und dann der Pyrimidinring geschlossen wird.

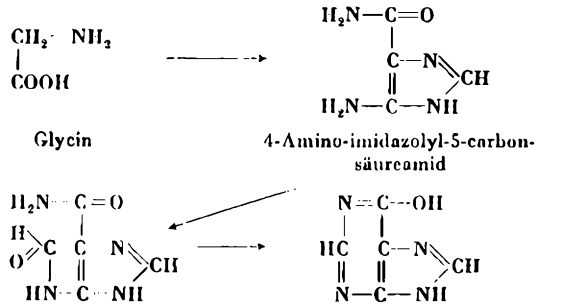
Eine Umwandlung von Pyrimidinen – die wie Cytosin, Uracil, Thymin ebenfalls Bestandteile der Nukleinsäuren



Cytosin Uracil Thymin

sind – in Purine scheint nach dem heutigen Stand der Versuche unwahrscheinlich. HAMMARSTEN, REICHARD und SALUSTE[23] injizierten Ratten markiertes Cytidin und untersuchten die Nukleinsäurefraktionen, wobei in Guanin und in Adenin keine markierten Atome nachgewiesen werden konnten. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß auch umgekehrt keine Umwandlung von Purinen in die drei genannten Pyrimidine stattfindet[24].

Betrachten wir die bis jetzt bekannten Ausgangs- und Zwischenprodukte, so läßt sich folgendes Reaktionsschema aufstellen.



Glycin 4-Amino-imidazolyl-5-carbonsäureamid

4-Formyl-amino-imidazolyl-5-carbonsäureamid Hypoxanthin

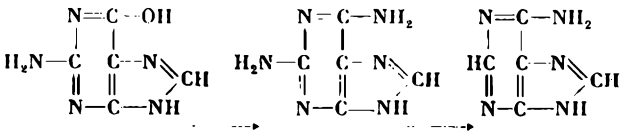
Das Glycin wird durch Kettenverlängerung in ein Serinderivat und durch Amidierung und Formylierung in ein Imidazolderivat verwandelt; aus diesem bildet sich dann durch eine zweite Formylierung das Purinderivat Hypoxanthin, das seinerseits wiederum leicht in die anderen physiologisch wichtigen Purine Xanthin, Guanin und Adenin umgewandelt wird.

[23] E. HAMMARSTEN, R. REICHARD und E. SALUSTE, J. Biol. Chem. *183*, 105 (1950).

[24] G. B. BROWN, P. M. ROLL, A. PLENTL und L. CAVALIERI, J. Biol. Chem. *172*, 469 (1948).

Stoffwechsel- und Abbauprodukte

Der Stoffwechsel und der Abbaumechanismus der Purine soll nur kurz gestreift werden, da die einzelnen Reaktionen zum Teil schon recht lange bekannt sowie einzelne dabei benötigte Enzyme isoliert und charakterisiert[25] worden sind. Die wichtigste Rolle dabei spielt Adenin, welches außer in den Nukleinsäuren als Komponente verschiedener Enzyme, wie z. B. Coenzym I und II, und auch in den pflanzlichen und tierischen Geweben nachweisbar ist. Adenin wird als hauptsächlichstes Ausgangsprodukt für den Aufbau der Nukleinsäuren verwendet[26]. An Ratten wurde gezeigt, daß verfüttertes markiertes Adenin in den Nukleinsäuren der innern Organe sowie in der Adenosintriphosphorsäure der Muskeln wieder nachgewiesen werden kann. Versuche an Ratten[27] mit andern gekennzeichneten Purinen, wie Xanthin oder Hypoxanthin, ergaben, daß diese Körper nicht direkt zur Nukleinsäuresynthese Verwendung finden, vielmehr wurde die Hauptmenge der Isotopen in den Abbauprodukten der Purine nachgewiesen. Auch Guanin[28] kann nur in beschränktem Maße, d.h. über die Zwischenstufe Adenin, als Nukleinsäurepräkursor verwendet werden. Guanin wird, wie BENDICH und BROWN[29] glauben, über 2,6-Diaminopurin in Adenin



Guanin 2,6-Diaminopurin Adenin

verwandelt; sie verfütterten Ratten gezeichnetes 2,6-Diaminopurin und untersuchten anschließend die Nukleinsäuren auf ihren Puringehalt, wobei die Isotopen vor allem im Adenin vorhanden waren. Eine nachfolgende Umwandlung von Adenin in Guanin oder dessen Verbindungen mit Zucker und Phosphorsäure erfolgt, wie an der Ratte mit isotop markiertem Adenin[28] gezeigt wurde, sehr leicht. Auch bei Experimenten mit *Tetrahymena gelii*, das zum Wachsen Guanin benötigt, wurden gleiche Ergebnisse[30] erhalten. Züchtet man die Organismen, deren Purinmetabolismus eingehend studiert wurde[31], mit markiertem Guanin, so wird aus den Nukleinsäuren das Isotope in Guanin und Adenin gefunden.

Je nach Organismus treten als Endprodukte des Purinstoffwechsels Harnsäure, Allantoin oder Harnstoff auf. Der enzymatische Abbau der Nukleinsäuren geht über

[25] Zusammenfassung in Physiol. Rev. *32*, 303 (1952).

[26] G. B. BROWN, P. M. ROLL, A. PLENTL und A. CAVALIERI, *l.c.* G. B. BROWN, H. L. PETERMANN und S. S. FÜRST, J. Biol. Chem. *174*, 1043 (1948).

[27] H. GETLER, P. M. ROLL, J. F. TINKER und G. B. BROWN, J. Biol. Chem. *178*, 259 (1949).

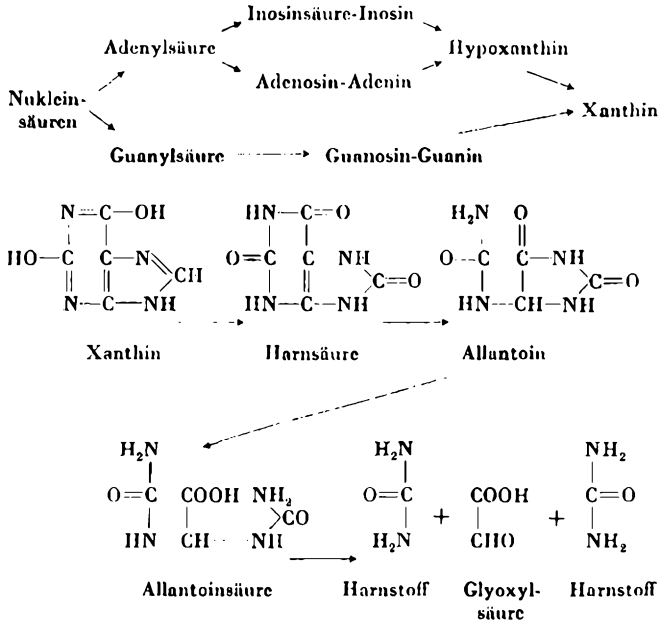
[28] G. B. BROWN, *l.c.*

[29] A. BENDICH und G. B. BROWN, J. Biol. Chem. *176*, 1471 (1948).

[30] M. FLAVIN und S. GRAFF, J. Biol. Chem. *191*, 55 (1951).

[31] G. W. KIDDER, V. C. DEWEY, R. E. PARKS und J. M. HEINRICH, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. *36*, 431 (1950).

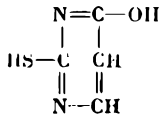
die Tetranukleotide zu den Mononukleotiden Adenylsäure und Guanylsäure. Adenylsäure wird über Inosinsäure-Inosin oder über Adenosin-Adenin in Hypoxanthin übergeführt, Guanylsäure hingegen direkt über Guanosin, Guanin zu Xanthin abgebaut. Beim Menschen

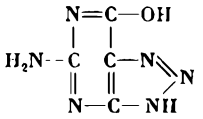


und bei den meisten Säugern wird dieses als Harnsäure ausgeschieden; die Ratte verwandelt Harnsäure noch weiter zu Allantoin; Fische und Amphibien vermögen auch Allantoin über Allantoinsäure in zwei Moleküle Harnstoff zu spalten.

Schlußbetrachtungen

Wie aus den obigen Darlegungen hervorgeht, ist schon heute ein wesentlicher Teil der Biosynthese der Purine bekannt. Es bieten sich somit der Chemotherapie neue Möglichkeiten, zu prüfen, wie in diese Reaktionsfolge eingegriffen werden kann. Bei der großen Bedeutung der Purine und der Nukleinsäuren in bezug auf das pflanzliche und bakterielle Wachstum dürften Antagonisten[32] zu diesen Körpern weite Anwendungsmöglichkeiten besitzen. So wurden bereits gewisse günstige Ergebnisse mit Thiouracil erzielt, das z.B. den Tabakmosaikvirus erheblich zu schädigen vermag. In diesem Zusammenhang sei auch an die Arbeiten von KIDDER[33]





erinnert, der ähnliche Resultate mit 8-Azaguanin erhielt. Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um auf die Bedeutung der Aufklärung der Purinsynthese hinzuweisen und die Entwicklungsmöglichkeiten dieses Forschungsgebietes anzudeuten.

[32] E. SHAW und D. W. WOOLLEY, J. Biol. Chem. *189*, 401 (1951), *194*, 641 (1952).
[33] G. W. KIDDER, V. C. DEWEY, R. E. PARKS und G. C. WOODSIDE, Cancer Res. *11*, 2041 (1951).

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

Cours sur les Echangeurs d'ions

Samedi le 30 octobre 1954, à Lausanne
Auditoire III, Ecole de Chimie, 3, place du Château

Programme

10 h. 30 à 12 h. 30 H. DEUEL, professeur à l'E. P. F., Zurich: *Aufbau und Wirkungsweise von Ionenaustauschern*
W. BUSER, Dr ès sc., Institut de Chimie, Université de Berne: *Physikalische Chemie des Ionenaustausches*
12 h. 30 Déjeuner au Café Vaudois
14 h. 30 à 16 h. 30 G. BRUNISHOLZ, Dr ès sc., Ecole de Chimie, Université de Lausanne: *Application des échangeurs d'ions en chimie analytique et préparative*
H. HOEK, Dr ès sc., Maison Th. Christ, Bâle: *Anwendungen von Ionenaustauschern in der Technik*

L'essentiel des conférences données en langue allemande sera traduit en français. – On est prié de s'inscrire auprès du Bureau de l'Association, Seefeldstrasse 8, Zurich 8, ou auprès du Dr G. BRUNISHOLZ.
Les membres de l'Association recevront une invitation personnelle avec programme détaillé.

Chronique Chronik Cronaca

R. W. POHL, ehemaliger Ordinarius für Physik an der Universität Göttingen, feierte am 10. August dieses Jahres den siebzigsten Geburtstag. Der Jubilar erwarb sich durch eine grundlegende Reform des physikalischen Unterrichtes große Verdienste.

W. PAULI, der bedeutende Kolloidchemiker und frühere Professor an der Universität Wien, feierte am 11. September 1954 seinen 85. Geburtstag. Der Jubilar lebt seit 1939 in Zürich.

TH. SVEDBERG, emeritierter Professor für physikalische Chemie an der Universität Uppsala und Nobelpreisträger für Chemie 1926, vollendete am 30. August sein siebzigstes Lebensjahr.

Prof. Dr. OTTO HAHN wurde als Präsident der Max-Planck-Gesellschaft bestätigt.

Prof. K. T. COMPTON, der hervorragende Physiker, ist im Alter von 66 Jahren in den Vereinigten Staaten gestorben.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Internationales Kali-Institut

Tagung vom 15./16. Juli 1954 in Zürich

Die zweite Tagung des Technischen Beirates des Internationalen Kali-Institutes (Bern) fand unter der Tagesleitung von Prof. Dr. H. DEUEL im Land- und Forstwirtschaftlichen Institut der ETH statt. Das reichhaltige Programm umfaßte zwanzig Vorträge in- und ausländischer Fachleute. Sie verteilten sich auf die allgemeine und analytische Chemie des Kaliums, auf die Agrikulturchemie, die Biochemie und die Düngungslehre.

Den einleitenden Vorträgen von J. CORNAZ (Zürich) über die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Kaliums und von H. DEUEL (Zürich) über die Selektivität von Ionenaustauschern folgte eine Reihe von Referaten über das Verhalten des Kaliums im Boden und über den Kaliumstoffwechsel in Pflanzen und Tieren. Außer über allgemeine Probleme der Kalidüngung wurde auch über die Erfahrungen in einigen Ländern berichtet, so in der Schweiz von L. GISIGER (Liebefeld-Bern). O. GÜBELI (Zürich) gab eine Übersicht über die chemischen Methoden zur Bestimmung des Kaliums, wofür neben die klassischen Methoden in neuerer Zeit u. a. die Flammenspektrophotometrie und die vom Referenten ausgebaute radiometrische Bestimmung getreten sind. Die Referate von K. A. BONDORFF (Lyngby, Dänemark) über Schnellmethoden zur Bestimmung des Kaliums und von V. MORANI (Sassari, Italien) über die chemische Bestimmung des aufnehmbaren Bodenkaliums behandelten speziellere analytische Probleme.

Zum Inhalt der einzelnen Vorträge sei auf eine Schrift verwiesen, die demnächst vom Kali-Institut herausgegeben werden soll. A. BIELER

The Institute of Metals, London

Tagung vom 6. bis 14. September 1954 in Zürich und Montreux

Das 1908 in London gegründete *Institute of Metals* hielt auf Einladung des Vereins schweizerischer Maschinenindustrieller und des Schweizerischen Verbandes für die Metallprüfungen der Technik seine 46. Herbsttagung in der Schweiz ab. Nach der Eröffnung durch den Vorsitzenden des Organisationskomitees, Prof. Dr. A. VON ZEERLEDER, begrüßte der Rektor der ETH, Prof. Dr. K. SCHMID, die Gäste im Namen der Hochschule und gab dabei einen Überblick über den an der Abteilung für Chemie der ETH erteilten speziellen Unterricht für Studierende der metallurgischen Richtung.

Im wissenschaftlichen Teil der Tagung wurden verschiedene im *Journal of the Institute of Metals* erschienene Publikationen über Probleme der Metalle und Legierungen diskutiert. Im Vordergrund standen die Raffination von Kupfer-Aluminium-Legierungen, ferner Korrosionsfragen bei Aluminium-Legierungen und besonders einläßlich die Struktur der auch für den Chemiker rasch an Bedeutung gewinnenden Legierungen von Titan mit Zinn, Nickel, Chrom, Silber, Eisen usw. Der Hauptvortrag von Prof. Dr. A. VON ZEERLEDER im Auditorium Maximum der ETH hatte zum Gegenstand die *Attempts to Improve Aluminium Reduction Since Hérault and Hall.*

Ein reich ausgestattetes Programm gab den Gästen außer den gesellschaftlichen Anlässen Gelegenheit, von Zürich und Montreux aus die meisten bedeutenderen Werke der Metall- und Maschinenindustrie in der Nordost- und Westschweiz, ferner einige Institute der ETH und die Winterthurer Fachschulen der Metallindustrie zu besichtigen. A. BIELER

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut. Hauptredaktor: H. E. PIETSCH. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Neu erschienen sind:

Bor, System Nr. 13. Ergänzungsband. VII + 253 Seiten. Broschiert DM 140.–. – Mit dem Ergänzungsband wird die Literatur über das Bor bis Ende 1949 nachgetragen. In den 25 Jahren seit dem Erscheinen des Hauptbandes befaßten sich zahlreiche Arbeiten mit diesem Element. Der Ergänzungsband ist umfangreicher als der Hauptband. Im Inhaltsverzeichnis wird auf die entsprechenden Stellen des Hauptbandes verwiesen, was die Benützung vereinfacht. Die zahlreichen Arbeiten sind wie folgt gegliedert: Vorkommen, Das Element (Bildung und Darstellung, Physikalische Eigenschaften, Chemisches Verhalten, Nachweis und Bestimmung), Verbindungen des Bors mit H, O, N, F, Cl, Br, J, S und C. Besondern Zuwachs erhielten die Kapitel über die Geochemie und den Atomkern. Bei den Verbindungen des Bors wurden besonders viel bearbeitet diejenigen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Fluor und Kohlenstoff.

Gold, System Nr. 62. Als Fortsetzung des Bandes *Gold,* dessen 1. Lieferung (Geschichtliches) 1950 herausgegeben wurde (vgl. Chimia 5, 161, 1950), sind erschienen: Lieferung 2. V + 306 Seiten. Broschiert DM 168.–. – Sie enthält die Angaben über: Vorkommen, Das Element Gold – Technische Darstellung (Aufbereitungsverfahren, Goldgravierung, Goldscheidung), Bildung und Reindarstellung, Darstellung besonderer Formen (Spiegel, Folien, Einkristalle, Pulver) Anreicherung und Abtrennung von Au-Isotopen, Kolloides Gold, Oberflächenbehandlung von Gold und Goldlegierungen. – Lieferung 3. XXI + 558 Seiten. Broschiert DM 312.–. – Hier sind zusammengestellt die Arbeiten über: Physikalische Eigenschaften, Elektrochemisches Verhalten, Chemisches Verhalten, Physiologische Schädigung, Nachweis und Bestimmung, Verbindung des Goldes, Legierungen des Goldes. – Mit diesen beiden Lieferungen ist der Band *Gold* abgeschlossen. Ein Gesamtverzeichnis ist der 3. Lieferung beigeheftet. – Die Literatur ist bei allen drei Lieferungen bis Ende 1949 berücksichtigt. Der Band *Gold* umschließt nicht nur alle Erscheinungs-

formen und Eigenschaften dieses Metalls, er umfaßt auch ein bedeutendes Stück der menschlichen Kultur- und Wirtschaftsgeschichte. Es ist wohl das erste Metall, das dem Menschen begegnet ist. Sein Glanz hat ihn von Anfang an gefesselt, Gewinnung und Verarbeitung haben ihn seit Jahrtausenden beschäftigt. Gerade weil das Handbuch nicht nur die rein chemische und physikalisch-chemische Literatur, sondern darüber hinaus alle wesentlichen Angaben über die Geschichte, das Vorkommen (geochemisch, topographisch, mineralogisch) und die Verwendung der Elemente enthält, ist es nicht nur für den Chemiker, sondern für einen weiten Kreis naturwissenschaftlich Interessierter als Nachschlagewerk unentbehrlich. W. Buser

Lehrbuch der organischen Chemie. Von L. F. Fieser und Mary Fieser. Übersetzt und bearbeitet von Hans R. Hensel. XX + 1244 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 56.–. – Das Lehrbuch des Ehepaares Fieser ist in kurzer Zeit zu einem der populärsten Lehrbücher des anglo-amerikanischen Sprachgebietes geworden. Es liegt nun in gelungener deutscher Übersetzung vor, in welcher die vorbildliche Lesbarkeit des englischen Originals voll erhalten ist. Von den vielen anderen Vorzügen des originellen Werkes seien hervorgehoben: die nie trocken schematische, lebendige Darstellung und die gleichmäßige Berücksichtigung der drei großen Gebiete: der theoretischen und der präparativen organischen Chemie sowie der Chemie der Naturstoffe. – Neben seinen großen Vorzügen besitzt das Fiesersche Lehrbuch auch Eigenheiten, die je nach dem Standpunkt als Vor- oder Nachteile empfunden werden können. Diese sind besonders die starke Zersplitterung der Systematik der organischen Chemie und die etwas stiefmütterliche Berücksichtigung der Heterozyklen und Alkaloide, die auch in der deutschen erweiterten Ausgabe nicht viel Platz einnehmen. – Trotz dieser Eigenheiten wird das sehr gut gedruckte und ausgestattete Buch auch im Kreise der deutschsprachigen Leser und besonders auch unter den Studierenden, welche die organische Chemie gründlich erlernen wollen, sicher sehr viele Freunde finden. V. Prelog

Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Von W. Hückel. 2. Band, 6. und 7. Auflage. XVIII + 801 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1954. Gebunden DM 21.80. – Ein besonders empfehlendes Geleitwort bedarf diese neueste Auflage der *Theoretischen Grundlagen der organischen Chemie* wohl kaum. Dieses beachtenswerte Werk von W. Hückel hat sich seit seinem ersten Erscheinen vor 25 Jahren ein hohes Maß an Ansehen und Anerkennung unter den Fachkollegen erworben. Der jetzt erschienene zweite Band, welcher gegenüber dem ersten etwas in Rückstand gekommen ist, folgt als 6. und 7. Auflage zugleich. Er ist, verglichen mit der früheren Auflage von 1949, wesentlich erweitert worden, wobei auch der neueren Entwicklung auf diesem Gebiete weitgehend Rechnung getragen wurde. Allerdings wird in einer späteren Auflage die neueste Literatur vor allem aus dem englischen Sprachgebiet stärker und vollständiger berücksichtigt werden müssen. In diesem zweiten Band werden wiederum zur Hauptsache Fragen der Zusammenhänge zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften sowie solche zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeiten organischer Verbindungen behandelt. Die tiefgreifendsten Änderungen und Erweiterungen weisen die Kapitel 17 und 19 auf, wo über «die chemische Bindung» und über «Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Konstitution» geschrieben ist. Es würde zu weit gehen, hier einzelne Abschnitte des Buches ausführlich zu besprechen. Es sei jedoch erwähnt, daß in vermehrtem Maße auf die Bedeutung der Ultrarotforschung, auf die Probleme der freien Radikale und Biradikaloide und auf die Theorie der aromatischen Substitution eingegangen wurde. Neu ist in dem Buch der Abschnitt Polymerisation durch Kettenreaktion und eine kurze Besprechung der Kalottenmodelle von Stuart und Brigleb. Das klar und übersichtlich dargestellte Buch enthält eine Fülle von Anregungen, die jedem Chemiker, der sich für theoretische Probleme der organischen Chemie interessiert, von großem Nutzen sein dürften. A. Geiger

Biochemie. Herausgegeben von Richard Kuhn. II. Teil: 241 Seiten, broschiert DM 15.–. III. Teil: 201 Seiten, broschiert DM 15.–. IV. Teil: 318 Seiten, broschiert DM 17.–. Verlag Chemie, Weinheim 1953. Bände 40 bis 42 des Sammelwerkes «Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946». – Die vorliegenden Bände ordnen sich in ein Gesamtwerk ein, das nach Beendigung des Krieges begann und eine möglichst lückenlose Übersicht der während der Jahre 1939 bis 1946 in Deutschland veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Mathematik, Naturwissenschaften und Medizin anstrebt. Die von Richard Kuhn besorgten Bände über Biochemie enthalten eine Fülle sorgfältig redigierter Referate. So behandelt der 40. Band u.a. elektronenmikroskopische Untersuchungen, Virusforschung (G. Bergold), Immunchemie, Serologie (H. Schmidt), Biochemie der Tumoren (Lettré), pflanzliche und tierische Gifte. Der 41. Band bringt ein Referat von Th. Wieland über Aminosäuren, Peptide und Proteine, ferner Übersichten der erschienenen Arbeiten auf dem Fermentgebiete von O. Warburg, F. Lynen und B. Helferich. Von Freudenberg stammen ein Artikel über Polysaccharide und ein solcher über Lignin. Ferner sind Sterine und verwandte Naturstoffe berücksichtigt, von H. Lettré verfaßt. Der 42. Band oder IV. Teil behandelt Vitamine (G. Wendt), Hormone (U. Westphal), Spurenelemente (K. Scharrer) und agrikulturchemische Arbeiten. Ein Autoren- und ein Sachregister sind beigegeben. – Die sehr verdienstvolle Herausgabe dieser Bände, die zweifellos einem Bedürfnis entsprechen, verdient Anerkennung und Dank. Alle Artikel sind von angesehenen Fachleuten verfaßt und vermitteln ein gutes Bild über eine rege, bedeutende Tätigkeit auf biochemischem Gebiete während der Kriegsjahre. Die Bände sind als zuverlässige Übersichten sehr nützlich und bestens zu empfehlen. K. Bernhard

The Kinetik Basis of Molekular Biology. Von F. H. Johnson, H. Eyring und M. J. Polissar. IX + 874 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 15.00. – In der modernen Biologie zeigt sich immer die Tendenz, die Reaktionen und Vorgänge in der lebendigen Zelle durch physikalische Gesetze zu erfassen. Diese Versuche, biochemische Prozesse mathematisch zu formulieren, führen zu einem tieferen Verständnis der Naturgesetze und erlauben uns, präzisere Aussagen über das Geschehen im lebendigen Organismus zu machen. Es war daher verdienstvoll, die mühsame und schwierige Aufgabe auf sich zu nehmen, mit kritischem Auge das bis jetzt vorhandene Tatsachenmaterial über thermodynamische Messungen bei biologischen Prozessen zu sichten und in klarer, einheitlicher Form zusammenzustellen. – Die Verfasser besprechen ausführlich die biologisch wichtigen Reaktionen, wie Photosynthese, Lumineszenz und Muskelkontraktion. Der Einfluß von Temperatur und hohen Drucken auf die Wirkung von bakteriellen Hemmstoffen wird erläutert. Für die lebendige Zelle ist die Permeabilität von großer Bedeutung, daher wird in einem besondern Abschnitt die Diffusion durch Membranen besprochen. Weitere Kapitel sind der Kinetik von Eiweißreaktionen und der Reizbarkeit von Zellen und Nerven sowie der physikalisch-chemischen Wirkungsweise der Narkotika gewidmet. – Selbstverständlich werden dabei einige mathematische Anforderungen an den Leser gestellt, doch sind für diejenigen, welche sich nicht täglich mit physikalisch-chemischen Problemen beschäftigen, in den ersten Kapiteln die Grundlagen der Thermodynamik, Quantenmechanik und Statistik in prägnanter Form dargestellt. Auch werden mathematische Gleichungen und Rechenoperationen auf ein Minimum beschränkt, so daß auch ein Chemiker, Biologe oder Mediziner das Buch zu seinem Nutzen lesen kann. Das Buch will nicht eine vollkommene Wiedergabe sämtlicher Literatur sein, es interpretiert vielmehr die wichtigsten und gut fundierten Arbeiten unter einheitlichem, physikalisch-chemischem Gesichtspunkt. Ein ausgedehntes Literaturverzeichnis erlaubt sofort die einschlägigen Originalarbeiten aufzufinden, ebenso ist ein Sachwörterverzeichnis beigegeben. Die Darstellung ist anhand von vielen Tabellen und Figuren aus Originalarbeiten sehr anschaulich und der Druck sorgfältig ausgeführt. J. Bäumler

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Fortschritte der Verfahrenstechnik 1952/53. Herausgegeben von der Ingenieur-wissenschaftlichen Abteilung der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen. XIX + 496 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 39.–.

Die gewerblichen und industriellen Abwässer. Entstehung, Schädlichkeit, Verwertung, Reinigung und Beseitigung. Von F. Sierp XII + 555 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1953. Gebunden DM 49.50.

Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry. Von C. A. Bennett und N. L. Franklin. XVI + 724 Seiten. Chapmann & Hall, Limited, London 1954. Gebunden 58 s.

Crystal Structures. Index to Organic Compounds. Von R. W. G. Wyckoff. 33 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Einzelblätter als Ergänzung zu Section III.

Buna – Herstellung, Prüfung, Eigenschaften. Von W. Breuers und H. Luttropp. 427 Seiten. VEB Verlag Technik, Berlin 1954. Gebunden DM 34.–.

The Theory of the Photographic Process. Revised edition. Von C. E. K. Mees. X + 1133 Seiten. The MacMillan Company, New York 1954. Gebunden $ 16.50.

Röhm & Haas GmbH., Darmstadt (Deutschland):

298892 (P 43). Préparation d'un copolymérisat d'acide méthacrylique et de méthacrylamide, par polymérisation du mélange de monomères obtenu par action d'acide sulfurique concentré sur de l'acétonecyanhydrine et hydrolyse partielle.

Otto Anton Vieli, Rhäzüns, und Dr. jur. Ludwig Bucher, Coire (Suisse):

298893 (51). Préparation continue de produits résineux à haut degré de porosité et à pouvoir isolant thermique élevé. On règle la condensation catalysée de résines de carbamides de façon que, après cinq minutes au plus, la consistance obtenue empêche toute altération de la structure poreuse.

Inventa AG. für Forschung und Patentverwertung Luzern, Lucerne (Suisse):

298896 (51). Préparation de polycondensats ayant une résistance améliorée à la lumière. La polycondensation est effectuée en présence de sels de chrome, du début jusqu'à la fin.

Sandoz AG., Bâle (Suisse):

299376 (51). Préparation d'objets à partir d'un feutre comprenant des fibres cellulosiques. Ces fibres sont soumises, au cours d'une étape du procédé, à une acétylation au moins partielle.

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Deutschland):

299377 (P 44). Préparation d'une matière plastique élastique. On fait agir du naphtylène-1,5-diisocyanate sur un polyester de l'acide adipique et de l'éthylèneglycol à caractère cireux.

Monsanto Chemical Company, St. Louis (USA):

299378 (51). Préparation de polymérisats mixtes de l'acrylonitrile. Les monomères sont introduits dans un milieu aqueux sous reflux avec une rapidité telle que la température de ce milieu reste pratiquement constante.

Rubber-Stichting, Delft (Pays-Bas):

299379 (P 50). Préparation d'organosols gélifiables de chlorhydrate de caoutchouc. Un tel caoutchouc, à l'état pulvérulent, est dispersé dans un milieu liquide organique qui constitue un agent gonflant pour ce caoutchouc.

Industrie chimique inorganique

Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, Paris (France):

295388 (P 50). Production continue de bioxyde de chlore contenant moins de 5 % de chlore, par action de bioxyde d'azote sur un chlorate en présence d'acide nitrique. On maintient pendant toute la réaction la concentration du chlorate entre 0,1 et 0,7 molécule par litre.

Emery Industries, Inc., Cincinnati (USA):

295389 (P 50). Préparation de cyanate de sodium avec formation simultanée d'alcools gras. On fait réagir du sodium avec un ester d'acide gras supérieur, en présence d'un alcool réducteur, et on fait réagir l'alcoolate de sodium obtenu avec de l'urée.

Dow Corning Corporation, Midland (USA):

295650 (P 47). Préparation d'un polymère liquide du méthylsiloxane à partir d'un diméthylsiloxane cyclique à moins de douze atomes de silicium. On fait réagir ce dernier avec un sel alcalin du triméthylsilanol.

Société d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, Paris (France):

295651 (P 50). Fabrication de bicarbonate de potassium. On fait passer du gaz carbonique dans une solution d'une amine et fait réagir le carbonate d'amine formé avec du chlorure de potassium.

298129 (P 51). Fabrication de carbonates alcalins, par action de gaz carbonique sur un mélange aqueux contenant un chlorure alcalin et une amine primaire à plus de deux atomes de carbone.

Solvay & Cie, Bruxelles (Belgique):

295652 (P 50). Electrolyse de solutions salines dans une cellule du type horizontal à cathode mobile de mercure. Au fur et à mesure de l'usure des anodes, on déplace celles-ci le long de la cellule de manière à maintenir la distance anode-cathode aux environs de sa valeur optimum.

Aluminium Laboratories Limited, Montréal (Canada):

295990 (P 50). Purification de charbons fossiles ou provenant de la distillation de charbons fossiles (en vue de fabriquer des électrodes). On traite le charbon par du chlore à au moins 1400°, pour éliminer les impuretés minérales sous forme de produits volatils.

Titan Company, Inc., New York (USA):

296335 (P 49). Préparation d'un mélange de sulfates de zirconium et d'ammonium. Un mélange de sulfate d'ammonium divisé et d'oxyde de zirconium divisé (2–3,5 moles de sulfate pour une d'oxyde) est chauffé à 400–600 °C.

297399 (P 49). Corps fondu monocristallin de rutile coloré. Il est constitué de dioxyde de titane et d'un oxyde métallique colorant.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein (Deutschland):

296654, **296655**, **297400**, **297827** (P 50). Préparation de gaz riches en dioxyde de soufre par grillage de matières minérales comprenant du soufre. On règle de manière particulière divers facteurs: composition, densité, mouvement des couches, nature, vitesse des gaz de grillage, mode de chauffage, température, etc.

299362 (P 43). Préparation d'un chlorure d'aluminium soluble dans l'eau, fortement basique. On part d'un sulfate d'aluminium insoluble, fortement basique, que l'on fait réagir à chaud avec du chlorure de baryum en solution aqueuse.

L. von Roll AG., Zurich (Suisse):

296656 (51). Préparation d'hydroxydes alcalins purs, par électrolyse dans une cellule à cathode de mercure et décomposition de l'amalgame. Celui-ci est d'abord lavé avec une solution d'hydroxyde alcalin de concentration déterminée.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris (France):

297006 (P 50, 51). Catalyseur d'hydrogénation; il contient, comme constituants actifs, un borure de nickel ou de cobalt et un promoteur.

Robert-Sancier Aries et Arthur Pollak, New York (USA):

297007 (51). Préparation de sulfite de sodium par oxydation de sulfure de sodium. On brasse et aère à chaud une masse formée d'une matière solide inerte et de sulfure en solution concentrée et on ajoute juste assez d'eau pour éviter la présence d'une quantité gênante de sulfure précipité.

Farbwerke Höchst Aktiengesellschaft vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt am Main-Höchst (Deutschland):

297396 (P 40). Préparation de chlorite de sodium. On fait réagir du dioxyde de chlore sur un métal réagissant avec les composés alcalins avec dégagement d'hydrogène, en présence d'eau et d'un composé alcalin.

Aktiengesellschaft für Unternehmungen der Eisen- und Stahlindustrie, Essen (Deutschland):

297397 (P 42). Préparation de carbure de bore. De l'anhydride borique est réduit à chaud à l'aide d'un métal approprié et transformé en carbure avec un moyen propre à fournir du carbone.

Food Machinery and Chemical Corporation, San José (USA):

297398 (P 49). Production d'oxydes d'azote par chauffage d'un mélange d'azote et d'oxygène. On fait passer ce mélange sur un lit de cailloux pour le préchauffer, à travers une zone de réaction et sur un second lit de cailloux pour le refroidir, en inversant périodiquement le sens du courant.

Wacker-Chemie GmbH., München (Deutschland):

297401 (P 50). Préparation d'une huile de silicones. Du méthyldichlorosilane est traité avec moins de deux molécules d'un alcool et le produit obtenu est décomposé avec de l'eau.

La Floridienne, J. Buttgenbach & Cie, Société Anonyme, Charles Lamquet et David Kusman, Bruxelles (Belgique):

298130 (P 51). Préparation d'un nouveau carbonate double riche en plomb, pour la production de minium. Des matières plombifères sont soumises à une lixiviation puis à une extraction du plomb à l'aide d'une solution d'hyposulfite alcalin, cette solution étant traitée par du carbonate de soude pour précipiter le plomb.

Joh. A. Benckiser GmbH., Chemische Fabrik, Ludwigshafen am Rhein (Deutschland):

298871 (P 41). Préparation d'un sel de potassium et d'ammonium d'acide métaphosphorique fortement polymérisé, donnant dans l'eau une solution visqueuse. Du métaphosphate de potassium fondu est traité par de l'ammoniac gazeux, sec.

Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle (Suisse):

299363 (51). Préparation de tétrahalogénure de zirconium pur, anhydre à partir du tétrahalogénure brut obtenu par halogénation et contenant de l'halogénure de fer. Le tétrahalogénure impur est mélangé avec une matière organique à action carburante et avec un solvant volatil pour cette matière, ce solvant est évaporé et le tétrahalogénure de zirconium volatilisé.

299364 (51). Préparation de tétrachlorure de titane. La matière première brute contenant de l'oxyde de titane, à l'état pulvérisé, est mise en suspension dans un mélange gazeux chlorant comprenant du monoxyde de carbone.

M. Marmier

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

Successfull Commercial Chemical Development. Herausgegeben von H.M. CORLEY. XXV + 374 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 7.75.

La lutte contre la corrosion dans les industries chimique et pétro-chimique aux USA. 151 Seiten. Herausgegeben von der OECE (Organisation Européenne de Coopération Economique). Paris 1954. Broschiert fFr. 420.

Kurzes Handbuch der Chemie. Ergänzungsband. Von W. KOGLIN. 387 Seiten. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1954. Gebunden. Gesamtwerk (5 Bände) DM 280.–.

Histochemische Methoden. Von WALTER LIPP. Lieferung III. 24 Seiten. Verlag R. Oldenbourg, München 1954. Geheftet DM 6.–.

Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. Zweite Auflage. Von H. J. EMELÉUS und J. S. ANDERSON. XV + 540 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 48.–.

Die Polyamide. Von H. HOPFF, A. MÜLLER und F. WENGER. XII + 423 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 43.20.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Matières plastiques

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roeßler, Frankfurt am Main (Deutschland):

295402 (P 50). Masses plastiques pour revêtements, imprégnations, etc., contenant de l'acétate de polyvinyle et, comme plastifiant, un ester du butylèneglycol et d'un acide gras à 4–6 atomes de carbone.

299373 (P 42). Fabrication d'objets à partir d'élastomères, en utilisant comme charge des produits précipités dans une solution de verre soluble par une solution d'un sel d'un élément des groupes 2 à 4 du système périodique.

Dr. Paul Halbig, Fribourg (Suisse):

298513 (51). Polymérisats d'acrylonitrile à bas poids moléculaire moyen, par polymérisation en présence d'un peroxyde organique et d'une aldéhyde aliphatique.

299374 (50). Solutions de polymérisats d'acrylonitrile; le solvant est de l'acide nitrique.

E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington (USA):

295684 (P 48). Préparation de copolymères d'acrylonitrile et d'une vinylpyridine, susceptibles d'être teints par des colorants acides; pendant la polymérisation le *p*H du mélange réactionnel est maintenu à une valeur sensiblement constante ne dépassant pas 7,1.

Farbenfabriken Bayer, Krefeld-Uerdingen (Deutschland):

295685 (P 50). Préparation de polymérisats par polymérisation de monomères vinyl-aromatiques en présence d'un ester d'alcool polyvalent et d'acide gras; on opère dans des conditions de température déterminées et en introduisant l'ester en des endroits choisis du circuit.

Harvyn Products Limited, Londres (Grande-Bretagne):

295686 (51). Préparation de masses plastiques, par mélange d'une matière organique poudreuse avec un plastifiant, sans pression, et chauffage du mélange, maintenu poudreux, sans pression, par l'action de chaleur rayonnante.

Henley's Tyre & Rubber Company Limited, Dorking (Grande-Bretagne):

296004 (P 50). Fabrication d'objets par réunion d'un corps en caoutchouc vulcanisable avec un corps en un polymère transparent contenant de l'hydrogène remplaçable par du sodium; on dispose entre les deux corps une couche d'un polyisocyanate ou d'un polyisothiocyanate.

Société Rhodiaceta, Paris (France):

296005 (P 51). Fabrication d'objets en polymères d'acrylonitrile; ces polymères sont soumis, avant leur façonnage et à l'état divisé, à un traitement avec une solution aqueuse de formaldéhyde.

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris (France):

296006 (P 51). Composition moulable, stable au stockage, à base de résines méthyl- ou méthylphénylpolysiloxaniques; elle contient du peroxyde de benzoyle et une éthanolamine.

Dehydag Deutsche Hydrierwerke Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Düsseldorf (Deutschland):

296345 (P 41). Fabrication d'articles en superpolyamides linéaires. Du furfurol est transformé en son produit d'hydrogénation alcoolique, celui-ci est transformé en partie en ω,ω'-diamine et en partie en acide dicarbonique, ces produits sont condensés et la polyamide obtenue extrudée.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein (Deutschland):

296346 (P 50). Préparation de masses poreuses en polymérisats. On mélange à un monomère un liquide organique, ne dissolvant pas le polymère, on effectue la polymérisation au-dessous du point d'ébullition de ce liquide, puis on chauffe la masse au-dessus de ce point.

Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf (Deutschland):

296347 (P 44). Préparation d'un produit de condensation résineux, soluble dans l'eau et durcissable. Une solution alcaline d'un condensat phénol-aldéhyde et d'un condensat mélamine-aldéhyde, la mélamine étant en excès sur le phénol, est séchée par pulvérisation.

Dow Corning Corporation, Midland (USA):

296674 (P 49). Caoutchouc de diorganosiloxane, de résistance et d'élasticité élevées. Il comprend un diorganosiloxane déterminé et, comme charge, une silice de qualité particulière.

Ciba Aktiengesellschaft, Bâle (Suisse):

297029 (50). Préparation d'un mélange de produits de condensation mélamine-formaldéhyde éthérifiés, par traitement de méthoxyméthylmélamines par de l'alcool stéarylique; ce traitement s'effectue dans des conditions pratiquement anhydres, avec évacuation par distillation de l'alcool méthylique formé.

Cassella Farbwerke Mainkur Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main-Fechenheim (Deutschland):

297028 (P 42). Préparation d'un polyacrylamide. On traite de l'acrylonitrile par de l'eau en présence d'acide sulfurique, neutralise et soumet la solution à polymérisation en présence d'un catalyseur et d'un réducteur énergique.

297850 (P 44). Polymérisation de composés non saturés en émulsion aqueuse; on utilise comme émulsifiant un ester de l'acide sulfosuccinique avec une chaîne carbonée en C_7-C_{12}.

297851 (P 44). Préparation d'une résine à couler, par condensation de mélamine avec de la triméthylolacétaldéhyde.

298897 (P 43). Préparation d'un polymérisat mixte d'acrylamide et d'acrylonitrile. On fait agir de l'eau sur de l'acrylonitrile en présence d'acide sulfurique, neutralise, ajoute un émulsifiant et de l'acrylonitrile et soumet la solution à polymérisation en présence d'un catalyseur et d'un réducteur.

American Cyanamid Company, New York (USA):

297420 (P 51). Polymérisation de composés à double liaison éthylénique. On opère en présence d'un système catalyseur comprenant de l'acide chlorique et de l'acide sulfureux ou hydrosulfureux.

Pyrotron Development Corporation, New York (USA):

297847 (P 49). Préparation d'une résine utilisable pour la protection contre les flammes. On traite du phénol par l'acide sulfurique, fait réagir le produit de réaction avec de l'urée, traite le mélange par de la formaldéhyde puis par de l'ammoniaque.

Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et de l'Amiante, Paris (France):

297848 (P 50). Traitement de matières ligneuses naturelles avec de la formaldéhyde, de façon à faire réagir celle-ci *in situ* avec la lignine. On obtient un produit thermoplastique, chimiquement résistant et bon isolant électrique.

Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich (Deutschland):

297849 (P 50). Préparation de produits thermodurcissables fournissant des résines résistant aux agents chimiques. On mélange à froid une résine urée-formaldéhyde avec une quantité moindre d'une combinaison durcissable renfermant deux groupes époxyde.

Titan Company, Inc., New York (USA):

298145 (P 50). Composition résineuse au chlorure de vinyle, stable à la chaleur et à la lumière; elle renferme du phosphite de sodium ou de potassium.

CHIMIA

Volumen 8 Fasc. 11 1954 Pag. 245–268

Fortschritte der Metallurgie der Eisenwerkstoffe

Von Dr.-Ing. A. KELLER

Escher Wyß Aktiengesellschaft, Zürich

Diese Ausführungen erfassen den Zeitraum der letzten fünf Jahre und betreffen in erster Linie den technischen Fortschritt der Metallurgie der Eisenwerkstoffe. Reine Versuche und wissenschaftliche Untersuchungen und Erkenntnisse über die Eisenwerkstoffe, ihre Herstellungs-, Verarbeitungs- und Behandlungsverfahren werden nur berücksichtigt, wenn sie nachweislich – anhand der technischen Literatur – eine Weiterentwicklung der Metallurgie zur Folge hatten.

Von der Gesamtproduktion an metallischen Werkstoffen stehen die Eisenwerkstoffe mengenmäßig mit großem Abstand an erster Stelle. Die Jahresproduktion an Roheisen betrug im Jahre 1938 83 Millionen Tonnen und 1953 167,5 Millionen Tonnen[1]; sie hat sich also im Laufe der letzten 15 Jahre verdoppelt. Unter Hinzurechnung der in den Stahlwerken und Gießereien verbrauchten Schrottmengen betrug 1953 die gesamte Produktion an Eisenwerkstoffen 254 Millionen Tonnen[2], nämlich 236 Millionen Tonnen Rohstahl und 18 Millionen Tonnen für die Gußeisenherstellung verwendetes Roheisen. Der Schrottanteil bei der Rohstahlerzeugung betrug 43%. In der Berichtsperiode war ein ständiges Ansteigen der Weltrohstahlproduktion festzustellen, nämlich

Produktion 1950:	186 Millionen Tonnen
Produktion 1951:	209 Millionen Tonnen
Produktion 1952:	212 Millionen Tonnen
Produktion 1953:	236 Millionen Tonnen

Hieran waren die einzelnen Gebiete folgendermaßen beteiligt:

Nordamerika . .	105 Millionen Tonnen (USA mit 101,5 Mill. t)
Westeuropa . . .	63 Millionen Tonnen
Ostblock	54 Millionen Tonnen (Rußland mit 39 Mill. t)
übrige Welt . . .	14 Millionen Tonnen
total	236 Millionen Tonnen

Herstellungsverfahren

Erze, Aufbereitung

Infolge des stets ansteigenden Bedarfes an Eisenwerkstoffen und zum Teil auch bedingt durch gewisse Autarkiebestrebungen müssen in vermehrtem Maße auch geringhaltige Erze zur Verhüttung herangezogen werden. Demzufolge wird der Entwicklung der Aufbereitungsverfahren größte Aufmerksamkeit geschenkt. In England wird für etwa die Hälfte der Eisenerzeugung ein geringhaltiges Juraerz herangezogen. Infolge der hohen Kokspreise müssen möglichst hochwertige Konzentrate hergestellt werden, so daß die richtige Vorbereitung durch Brechen, Sieben, Mischen und Sintern von wesentlicher Bedeutung ist, ebenso die Gleichmäßigkeit der Erzzusammensetzung, wie sie unter anderem durch Zwischenschaltung von Erzbetten erreicht wird[3]. Das zur Verwendung gelangende Erz enthält nach dem Mischen z. B. 20,4% Fe mit großer Gleichmäßigkeit, währenddem der Fe-Gehalt in den Erzlagern zwischen 18,3 und 24,5% schwankt. Zum Sieben der vorgebrochenen Erze hat sich ein neuartiges Gerät bewährt, das aus kaskadenförmig angeordneten Walzen mit starken radialen Leisten und Rillen besteht und das Erz bei seinem Aufschlag zerteilt und gleichzeitig in feines Gut und gröberes Korn trennt.

Feinerze und Konzentrate werden üblicherweise, da sie, als solche in den Hochofen gegeben, Störungen verursachen würden, durch Sintern oder Brikettieren stückig gemacht. Neuerdings hat sich auch ein weiteres Verfahren der Stückigmachung bewährt, nämlich die Pelletisierung oder Kugelsinterung. Hierzu wird das feuchte Konzentrat bzw. das angefeuchtete Feinerz zu Kugeln geformt, dann getrocknet und bei hoher Temperatur behandelt; die fertigen Pellets sollen gute Sturz- und Druckfestigkeit, ferner Widerstandsfähigkeit gegen Reibung und Witterungseinflüsse, ausreichende Porigkeit und Gasdurchlässigkeit und gute Reduzierbarkeit aufweisen. Neben der angestrebten Stückigmachung der Feinerze kommt durch den Pelletisierungsprozeß infolge Austreibens von Wasser und Kohlensäure eine Gewichtsverringerung zustande, was sich günstig auf die Frachtkosten auswirkt. Nach größeren Versuchen zur Pelletisierung von Doggererzkonzentrat und Feinspat[4] wurde bei der Friedrichshütte in Herdorf unter Verwendung eines vorhandenen Kalkbrennofens eine Pelletisierungsanlage für 12–15 Tonnen Pellets pro Arbeitstag in Betrieb genommen[5]. Die Feinerze gelangen mit einer Feuchtigkeit von 19–20% und einem bindenden Anteil von 8–9% Al_2O_3 in einen ehemaligen Kalkbrennofen, wo sich

[1] Statistik: Stahl u. Eisen *74*, 430–1 (1954).
[2] R. DURRER, Stahl u. Eisen *74*, 500–1 (1954).
[3] D. D. HOWAT, Eng. Min. J. *150*, 66–9 (1949).
[4] G. SENGFELDER, Stahl u. Eisen *70*, 765–7 (1950).
[5] G. SENGFELDER, Stahl u. Eisen *72*, 1577–9 (1952).

beim Abrollen die Kugelbildung vollzieht. Die leichte Gasbeheizung bewirkt eine Feuchtigkeitsabnahme von 1–2%, und die Pellets in der Größe von 5–30 mm durchlaufen alsdann einen Schachtofen, wo sie bei einer Temperatur zwischen 1020 und 1100° gebrannt werden. Die Prüfung der Fertigpellets erfolgt durch Ermittlung der zur Zerstörung erforderlichen Druckkraft. Einen etwas anderen Weg beschreitet die Allis-Chalmers Manufacturers Co. zur Pelletisierung magnetischer Taconit-Konzentrate[6]. Dem Konzentrat werden geringe Anteile an Bindemitteln und Kohle zugegeben, worauf die Kugelbildung in einer Wälztrommel erfolgt. Nach Durchwandern einer Trommel zum oberflächlichen Trocknen der Pellets gelangen diese auf einen Sinterrost von ähnlicher Form, wie sie bei Bandsinteranlagen üblich ist. Auf diesem 4,5 m langen Rost durchwandern die Pellets die Trocken-, Vorwärm-, Zünd-, Brenn- und Kühlzone, wonach sie abgeworfen werden. Mit solchen Anlagen sollen Tagesleistungen von 1500–2000 Tonnen möglich sein.

Bei üblichem Sintern auf den Bandsintermaschinen oder Rundsinterapparaten, welche z. B. im Jahre 1951 in Amerika etwa 24 Millionen Tonnen Sintergut herstellten, sind in den letzten Jahren einige Verbesserungen erzielt worden. Neben mechanischen Vervollkommnungen erlaubt ein Kalkzuschlag in der Höhe von etwa 4% CaO zum Feinerz bzw. Konzentrat eine Erhöhung der Leistung des Sinterbandes um 25–30%[7]. Der CaO-Zusatz ergibt eine bedeutend höhere Gasdurchlässigkeit und besitzt außerdem den Vorteil einer günstigen Zusammensetzung des Sintergutes für den Hochofen, wo der zur Schlackenbildung erforderliche Kalkzusatz nahezu oder völlig wegfallen kann. Um die Leistung der Sinteranlage weiter steigern zu können, wird der Sinter heiß, d. h. mit Temperaturen bis zu 700°, abgeworfen, so daß zur Sinterkühlung besondere Kühlanlagen geschaffen wurden[8]. Einige Anlagen arbeiten mit der Zweischichten-Sinterung, indem die untere Schicht etwa 3% weniger Koks enthält als die obere, da unten normalerweise günstigere Wärmeverhältnisse herrschen. Das Verhältnis der Schichthöhen beträgt etwa 1 : 1. Das Sintern von schwedischen Erzen, welche größtenteils aus Fe_3O_4 bestehen, erfolgt, wie neuere Erkenntnisse zeigen, mit Vorteil oxydierend, nämlich mit niedrigem Brennstoffzusatz von 2,5–4%, wodurch dann eine Oxydation des Eisenoxyduloxydes zu Fe_2O_3 eintritt; dieses Verfahren hat neben dem Vorteil des niedrigen Brennstoffverbrauches einen Sinter von guter Reduzierbarkeit als Ergebnis.

Als Ausgangsmaterial für den nach der Methode der direkten Eisenerzeugung hergestellten Eisenschwamm (Höganäs- und Wiberg-Söderfors-Verfahren) muß ein möglichst phosphorarmes Feinerz verwendet werden[9]. Nach schon früher angestellten Überlegungen und Versuchen wird heute das Erz, dessen Phosphorträger der Apatit ist, mit verdünnten Säuren, besonders Salpetersäure, ausgelaugt, wodurch der P-Gehalt von einigen Zehntelprozenten auf kaum einen Hundertstelprozent erniedrigt werden kann.

Zur Rückgewinnung von Mangan aus den Siemens-Martin-Schlacken wurde von der Firma Sylvester & Co. ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem die Schlacke, nach Scheiden von metallischem Eisen, mit Kalk in bestimmtem Verhältnis gemischt und dann im Drehrohrofen auf 1350° erhitzt wird[10]. Es bilden sich dann, wie bei der Zementherstellung, Klinker, welche zerkleinert und gemahlen werden, worauf die Trennung des Gutes mittels mehrerer Magnetscheider erfolgt. Das so gewonnene Konzentrat kann dann im Hochofen auf Spiegeleisen (hochmanganhaltiges Roheisen) verarbeitet werden.

Verhüttung

Beim Hochofenprozeß ergaben sich in der Berichtsperiode keine wesentlichen Weiterentwicklungen, abgesehen von der allgemeinen Tendenz zur Leistungssteigerung. Bei den unter dem Zwang der Verhältnisse stellenweise zur Verhüttung gelangenden feinkörnigen Erzsorten, welche ein Arbeiten mit stark verringerter Ofenfüllung erforderlich machten, ergaben sich über Erwarten gute Verhältnisse[11]. Die Beschickungshöhe über der Blasformebene betrug 14,5 m; der aus dem erhaltenen Roheisen erblasene Thomasstahl lag in seinem Stickstoffgehalt niedriger als bei Anwendung des üblichen Thomasroheisens.

Intensiv und in ihren Ergebnissen im Hinblick auf die betriebsmäßige Durchführung aussichtsreich waren die Versuche, zur Eisenerzverhüttung andere Öfen als den Hochofen heranzuziehen, obgleich noch auf längere Sicht der Hochofen seine dominierende Stellung behaupten wird. Der Grund des Suchens nach anderen Ofenformen und Verhüttungsmethoden liegt in der Tatsache, daß die Ansprüche des Hochofens an die Rohmaterialien sehr hoch sind. Als Brennstoff und Reduktionsmittel kann nur beste, infolge der großen Beschickungshöhe druckfeste Kokskohle verwendet werden, die nur in bestimmten Ländern und Gegenden in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Auch die Erze müssen über entsprechende Druckfestigkeit und geeignete Stückigkeit verfügen, und Feinerze sind nur nach Aufbereitung durch Sinterung oder entsprechende Prozesse verwendbar. Es ist demzufolge in den letzten Jahren intensiv nach Verhüttungsmöglichkeiten für jene Gegenden gesucht worden, welche hinsichtlich Kohle oder Erz oder beidem nicht über die geeigneten Grundlagen verfügen. Der hierfür in Frage kommende Niederschachtofen erlaubt infolge der geringen Beschickungshöhe die Verhüttung mulmiger Erze oder von Feinerz mit bituminöser Kohle verschiedener Art. In dem im Werk Humboldt der Klöckner-Humboldt-Deutz in Köln-Kalk im Jahre

[6] G. V. Woody, Blast Furn. *41*, 314–7 (1953).
[7] H. Boos, Stahl u. Eisen *70*, 1108–11 (1950).
[8] H. Wendeborn, Stahl u. Eisen *71*, 1212–8 (1951).
[9] H. Schmidt, Stahl u. Eisen *70*, 30–2 (1950).
[10] E. C. Wright, Metal Progr. *59*, 347–53 (1951).
[11] W. Wolf, Stahl u. Eisen *71*, 922–5 (1951).

1950 bis Mitte 1951 durchgeführten Großversuch in einem Niederschachtofen wurden Erze verschiedenartiger mechanischer Beschaffenheit und Zusammensetzung mit Eisengehalten zwischen 17 und 67% mit zufriedenstellendem Ergebnis verhüttet[12]. Die Kohle kommt in unverkokter Form zur Anwendung und es zeigt sich, daß fast jede Kohle verwendet werden kann. Erz, Kohle und Zuschläge werden zerkleinert, getrocknet, gemischt und hernach, zusammen mit dem Gichtstaub und den aus den Abgasen des Niederschachtofens gewonnenen Teer, zu Briketts im Gewicht von etwa 75 g geformt. Diese werden kalt in den Ofen eingesetzt und in einer entsprechenden Temperaturzone beginnt die Schwelung, wobei aus den Gasen ein Teil des Teers zur erwähnten Brikettierung verwendet wird. Das Abgas, Gicht- und Schwelgas kann für Eigengebrauch und Fremdbelieferung herangezogen werden; infolge seiner Zusammensetzung besitzt es einen höheren Heizwert als das Gichtgas des Hochofens (unterer Heizwert 1285 bis 1435 kcal gegenüber etwa 900 kcal beim Hochofen). Es besteht aus: 2,2–3,5% CO_2, 29–32,8% CO, 7,5% CH_4 und 55–58,5% N_2 (Hochofengichtgas: 10–16% CO_2, 25 bis 30% CO, 0,5–3% CH_4, 0,5–4% H_2, 52–60% N_2). Die indirekte Reduktion (Reduktion durch CO) ist geringer als beim Hochofen; die allgemeine Reduktion, insbesondere die direkte Reduktion, wird gefördert durch die Kohlenfeinheit und die enge Berührung von Kohle und Erz. Gegenüber dem Hochofen fallen beim erwähnten Niederschachtofenbetrieb die Kokerei, die Gebläsemaschinen und die Winderhitzer fort, währenddem eine Mahl- und Brikettieranlage und einfache Vorrichtungen zur Winderzeugung und -erhitzung erforderlich sind; die Erstellung eines Niederschachtofens kommt wesentlich billiger zu stehen als die eines Hochofens.

Ein anderer Weg zur Umgehung der hochwertigen Kokskohle bei der Eisenverhüttung ist die Anwendung von Eisenkoks [13–15], der sowohl im Niederschachtofen als auch im Hochofen eingesetzt werden kann. Zu dessen Herstellung wird hauptsächlich Gaskohle, die allein verkokt keinen brauchbaren Hüttenkoks ergibt, unter Zumischen von Feinerzen in gewöhnlichen Koksöfen verkokt. Das Eisenerz hat hierbei die Funktion eines Magerungsmittels. Neben der Herstellung von Roheisen bezweckt das bei den Thyssenschen Gas- und Wasserwerken in Duisburg-Hamborn ausgearbeitete Verfahren die Erzeugung von Gichtgas zwecks vermehrter Gasabgabe, wenn die Verwendung des Eisenkokses im Niederschachtofen erfolgt. Der Eisenkoks enthält z. B. 24% Gesamteisen neben 54% C; er wird als schlag-, bruch- und abriebfest und sehr reaktionsfähig bezeichnet, und seine Herstellung bewirkt keinen Schlackenangriff an den Steinwänden der Kammer. Bei zweckmäßiger Auswahl von Erz und Kohle und entsprechender Zubereitung derselben ist das Verfahren einfach und zuverlässig, und die Herstellung eines eisenreichen Kokses kann als gesicherter Bestandteil der Kokereitechnik erachtet werden. Bei der Verhüttung wird im genannten Werk der Ofen mit einer Schichthöhe von 5,5 m betrieben und die Gesamtanlage besteht aus Gebläse, Rekuperator, Ofen, Staubsack, Wirbler, Vorkühler, Desintegrator und Elektrofilter; der Ofen erzeugt 10–12 Tonnen Roheisen im Tag, das in Masseln vergossen wird, und zwar, je nach Betriebsweise, in den Sorten Stahleisen oder Hämatit. Die Zusammensetzung des Gichtgases beträgt bei Betrieb auf Stahleisen 34–35% CO, 4–5% CO_2 und 0,2–0,3% CH_4 und weist einen unteren Heizwert von 1120–1140 kcal/m³ auf.

Die Verwendung von mit Sauerstoff angereichertem Wind, deren Gedanke schon alt ist, setzt sich beim Hochofenbetrieb nur zögernd durch, bzw. beschränkt sich auf Sonderfälle. Bessere Aussichten eröffnen sich hierfür beim Niederschaftofenbetrieb, wie die Versuche auf dem Hüttenwerk Oberhausen im Jahre 1951 an einem aus einem Hochofen umgebauten Niederschachtofen zeigten[16]. Während dem achtmonatigen Dauerbetrieb wurde in diesem Ofen hauptsächlich Ferromangan mit guter Wirtschaftlichkeit hergestellt, bei Verwendung eines Windes mit 35% O_2. Die Anwendung des Sauerstoff-Niederschachtofens ist infolge seiner weitgehenden Unabhängigkeit von der Brennstoffqualität, seiner Möglichkeit der Verarbeitung von Feinerzen und infolge seines hochwertigen Gichtgases besonders aussichtsreich, so daß in dieser Richtung großzügige Pläne bestehen[17]; z. B. ist seine Verwendbarkeit für die Verhüttung von steirischem Erz mit steirischer Braunkohle erwiesen[18].

Auch der Elektro-Niederschachtofen[19] stellt keine hohen Ansprüche an die Kohle, welche hier lediglich als Reduktions- und Aufkohlungsmittel dient. Mit ihm können Anthrazit, kleinstückiger Koks, Tieftemperatur-Schwelkoks aus Braunkohle, Torfkoks und Braunkohle für die Verhüttung angewendet werden. Seine Anschaffungskosten sind beträchtlich niedriger als diejenigen eines Hochofens, er liefert ein hochwertiges Abgas (76% CO, 8% H_2 und 16% CO_2) ohne Stickstoffballast und kann auch in kleineren Einheiten zur Anwendung gelangen. Seine Anwendungsmöglichkeit beschränkt sich auf Länder mit großer Produktion an elektrischer Energie; der Energieaufwand beträgt je nach dem zu verhüttenden Erz 2000–3000 kWh je Tonne Roheisen. Daß dieser Ofen z. B. für österreichische Verhältnisse aussichtsreich ist, zeigt ein Großversuch, bei welchem mit steirischen Lignitkohlen rund 100 Tonnen Roheisen erschmolzen wurden. Eine italienische Entwicklung der letzten Jahre ist der Lubatti-Ofen[20], welcher sich vom bisherigen Niederschachtelektroofen wesentlich unter-

[12] E. Killing, Stahl u. Eisen *72*, 925–8 (1952).
[13] H. Barking und C. Eymann, Glückauf *88*, 1090–4 (1952).
[14] F. Jaeger, Stahl u. Eisen *73*, 263–4 (1953).
[15] F. Jaeger, Stahl u. Eisen *73*, 1526–9 (1953).
[16] H. Schumacher, Stahl u. Eisen *73*, 257–66 (1953).
[17] F. Jaeger, Stahl u. Eisen *72*, 1672 (1952).
[18] N. Sjögren, Stahl u. Eisen *71*, 388–91 (1951).
[19] H. Walde, Stahl u. Eisen *73*, 1441–6 (1953).
[20] C. Reschke, Stahl u. Eisen *74*, 291 (1954).

scheidet, indem in einer flachen Wanne mit zwei Schichten über dem flüssigen Roheisen gearbeitet wird, nämlich einer dicken Schlackenschmelze, in welcher sich die Elektroden (je nach Betriebsart 2, 3 oder 6) befinden und über derselben eine Schicht des staubförmigen Einsatzgutes (Erz, Zuschläge und Reduktionskohlenstoff). Die Reduktion erfolgt innerhalb dieser Schicht; das reduzierte Eisen schmilzt in der Berührungszone von Möller-Schicht und Schlacke und sinkt als Tropfen durch die Schlackenschicht hindurch in den Roheisensumpf, der, wie die Schlacke, von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Gegenwärtig bestehen vier solche Anlagen; bei einer solchen von 1500 kVA mit einer Tagesleistung von 10 Tonnen wird hauptsächlich aus Schwefelkiesabbränden mit Anthrazit als Reduktionsmittel ein C-armes Roheisen erzeugt. Der Lubatti-Ofen eignet sich vorzüglich zur Verarbeitung von Feinerzen, z. B. Konzentraten, mulmigen Erzen, Schwefelkiesrückständen, Rotschlamm usw. mit Feinkohle, z. B. auch Braunkohlenstaub. Der Lubatti-Ofen ist auch für andere Metallgewinnungsverfahren, wo oxydische Erze mit Kohle reduziert werden, anwendbar.

Roheisen und Nebenprodukte

Da der Schwefel sowohl im Roheisen für die Stahlherstellung als auch im Gießereiroheisen einen unerwünschten Bestandteil darstellt, wurden seit jeher Versuche zu seiner Entfernung unternommen. Durch die Surahammar-Werke[21] wurde ein Verfahren in die Praxis eingeführt, bei welchem in einem 15 Tonnen Roheisen fassenden geschlossenen Rotationsofen bei einer Drehzahl von je 34 in der Minute mit einem Kalk-Kohle-Gemisch (2% bzw. 0,5%) entschwefelt wird. Hierbei kann das Roheisen von 0,06–0,20% auf einen Gehalt von 0,002–0,02% entschwefelt werden bei nur geringer Beeinflussung der übrigen Eisenbegleiter. Hinsichtlich des Kalkstaubes besteht die Bedingung eines möglichst geringen Gehaltes an Kieselsäure, Kohlensäure und Wasser und hinsichtlich der Ofenatmosphäre das Fernhalten oxydischer Gase. Bei einer Entschwefelung von 300 Schmelzen von durchschnittlich 0,095% S konnte auf durchschnittlich 0,009% S entschwefelt werden. Es ist zu erwarten, daß auch mit einer fünfzehnminütigen Entschwefelung befriedigende Ergebnisse erzielt werden; das Roheisen soll zweckmäßigerweise gleich vom Hochofen in den Drehofen abgestochen werden. Im vorliegenden Falle wurde Gießereiroheisen entschwefelt; in einem anderen Werk wird beabsichtigt, nach diesem Verfahren in einem 30-Tonnen-Ofen Thomasroheisen zu entschwefeln.

Im Rahmen der Verwertung der Hochofenschlacke werden neuerdings zur Zerkleinerung die in den letzten Jahren in der Industrie der Steine und Erden benützten Prallmühlen verwendet[22]. Damit werden mit großer Leistung, z. B. 33 t/h Splittsorten mit einer Form, wie sie im Straßenbau geschätzt wird, hergestellt. Bei den Vereinigten Österreichischen Eisen- und Stahlwerken AG. in Linz[23] wird aus der Hochofenschlacke Schlackenwolle erzeugt, jedoch nicht unmittelbar vom Hochofen weg, sondern nach Umschmelzen in einem Koks- bzw. einem Elektroofen, um die für das Verblasen der Schlacke günstige Temperatur von 1300° zu gewährleisten, und unter Zugabe von Quarzsand, um durch entsprechende Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung eine langfädige Wolle zu erzielen. Die von den Schlackenperlen befreite Wolle wird über einer Trommel abgesaugt, wobei sich ein Wollteppich als endloses Band ergibt. Die Form der Abscheidung als Wollteppich gestattet auch die Erzeugung von Matten auf einer Steppmaschine, sowie die Herstellung von Zöpfen und Schnüren, ferner können nach einem abgewandelten Verfahren Formplatten hergestellt werden. Für die Zwecke der Kälteindustrie, welche einen Isolierstoff verlangt, der keine Feuchtigkeit aufnimmt, wird durch Anwendung einer entsprechenden Emulsion ein wasserabweisender Wollfaden erhalten. Die Hochofenschlacke kann auch zur Kalk- und Phosphordüngung des Bodens verwendet werden, wenn in die Schlackenpfanne Rohphosphat, welches durch die flüssige Hochofenschlacke zu bodensäurelöslichem Tricalciumphosphat aufgeschlossen wird, in Pulverform eingeblasen wird[24], was aus einem Gefäß mittels Preßluft durch ein Zuführungsrohr, welches in die flüssige Schlacke eintaucht, erfolgt. Bei Verzicht auf eine zusätzliche Wärmezufuhr während des Einblasens kann ein Gehalt von 1,5–1,8% löslicher Phosphorsäure erreicht werden, was einem Zehntel des in der Thomasschlacke vorhandenen Phosphorsäuregehaltes entspricht.

Frischverfahren

Siemens-Martin-Verfahren

Die Hauptanstrengungen gehen darauf hinaus, die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, welches in scharfem Konkurrenzkampf mit dem Windfrischverfahren steht, zu erhöhen, z. B. durch Erniedrigung der Chargendauer oder dadurch, die Legierungsmetalle des Einsatzes bzw. des Schrottes nach Möglichkeit vor Oxydation zu schützen, bzw. dem Stahl zu erhalten.

Bei einem Vergleich der Silika-Ausführung gegenüber der Chrom-Magnesit-Ausführung der Öfen konnte nachgewiesen werden, daß die letztere auf Grund längerer Erfahrungen in ihren Gesamtkosten etwa 25% geringer ist als die Silikazustellung[25]. Da die Chrom-Magnesit-Steine eine höhere Erweichungstemperatur aufweisen als die Silika-Masse, kann mit den ersteren ohne Beeinträchtigung der Haltbarkeit des Ofens bei Temperaturen bis zu 1750° gearbeitet werden im Gegensatz zur

[21] B. Kalling, Ch. Danielsson und O. Dragge, Jernkontorets Ann. *135*, 89–106 (1951).
[22] K. Hupfer, Stahl u. Eisen *70*, 789–90 (1950).
[23] O. Rosenauer, Stahl u. Eisen *73*, 845–7 (1953).
[24] W. Wolf, Stahl u. Eisen *70*, 24–6 (1950).
[25] P. Bremer, Stahl u. Eisen *71*, 64–71 (1951).

letzteren, bei welcher 1680° eine Grenztemperatur darstellt. Die höhere Temperatur erlaubt das Arbeiten unter reduzierenden Bedingungen durch Erhaltung eines ausreichenden Siliciumgehaltes im Bad und eines möglichst geringen Eisenoxydulgehaltes der Schlacke, was die Chromausnutzung beträchtlich erhöht[26]. In gleicher Weise wird auch die Rückgewinnung von Mangan aus dem Einsatz durch die höhere Temperatur begünstigt.

Verhältnismäßig vielfältig sind die Anwendungsmöglichkeiten von Sauerstoff beim Siemens-Martin-Ofen. Einmal ist es möglich, durch Anreicherung der Verbrennungsluft in den das Heizgas für die Öfen liefernden Generatoren auf etwa 23,5 % Sauerstoff eine Erhöhung des unteren Heizwertes von 1400 kcal auf etwa 1530 kcal zu steigern, was eine Erniedrigung des Wärmeverbrauchs im Siemens-Martin-Ofen und eine Steigerung der Ofenleistung zur Folge hat[27]. Alsdann kann die Luft, welche dem Ofen zur Verbrennung des Heizgases zugeführt wird, mit Sauerstoff angereichert werden, was zur Erhöhung der Flammentemperatur und damit zur Verkürzung des beim Ofenchargieren erfolgenden Absinkens der Temperatur führt[28]. Am zweckmäßigsten erweist sich eine Anreicherung auf 26–27% O_2, jedoch nicht höher, um das Gewölbe nicht zu gefährden. Bei einer Steigerung der Stundenerzeugung um 19% kann eine Erniedrigung des Wärmeverbrauchs um 13% erzielt werden. Schließlich kann der Sauerstoff für die eigentliche Frischwirkung herangezogen werden, indem man durch ein Stahlrohr, welches vielfach ummantelt und wassergekühlt ist, Sauerstoff in das flüssige Roheisen einbläst, sobald es sich im Siemens-Martin-Ofen befindet, oder zusätzlich bereits in der Pfanne, d. h. auf dem Weg vom Mischer zum Siemens-Martin-Ofen[27]. Hierbei steigt die Temperatur infolge der Siliciumverbrennung beträchtlich an, was gegebenenfalls eine starke Erniedrigung der Ofenhaltbarkeit zur Folge haben kann. Jede einzelne dieser Einsatzmöglichkeiten für Sauerstoff bringt eine Steigerung der Ofenleistung und eine Verminderung des Wärmeverbrauchs; bei Ausschöpfung aller Möglichkeiten kann eine Steigerung der Ofenleistung um etwa 55% und eine Verminderung des Wärmeverbrauchs um etwa 25% erzielt werden.

Das Einsetzen der Roh- und Zusatzstoffe in den Siemens-Martin-Ofen durch die üblicherweise angewendete Muldenbeschickung dauert oft lange Zeit, so daß die Neuerung, zum Einsetzen der festen Stoffe nicht die üblichen Ofentüren, sondern die beim Aufreißen der Vorderwand entstehende Öffnung zu benützen, beträchtliche Beachtung verdient[29, 30]. Bei einer derartigen Ofenbauart können Erz, Kalkstein und Schrott mit Wagen an den Ofen herangefahren und durch Schüttelrutschen und Förderbänder dem Ofen in sehr kurzer Zeit übergeben werden; das flüssige Roheisen wird nach wie vor mittels Rinne zulaufen gelassen. Hierbei besteht die Möglichkeit einer Steigerung der Stahlerzeugung um etwa 22% und einer beträchtlichen Verminderung des Ofenpersonals und das Einsetzen von grobstückigerem Schrott als bisher. – Währenddem früher das Öffnen des Abstiches beim Siemens-Martin-Ofen mittels Stange und später mittels der Sauerstofflanze erfolgte, ist neuerdings eine Methode entwickelt worden, welche das Öffnen nach dem Prinzip der Bazooka durch Explosion erlaubt[31]. Diese legt die Abstichöffnung sofort in ihrem vollen Durchmesser frei; das Verfahren soll bei Beachtung aller Vorsichtsmaßnahmen gefahrlos sein. Die Verwertung der Abhitze von Siemens-Martin-Öfen kann bei entsprechenden Brennstoffverhältnissen der Gegend ein bedeutungsvolles Problem sein. Das Werk Donawitz der Österreichisch-Alpinen Montangesellschaft beschritt hierin neue Wege, indem ein Abhitzerauchrohrkessel, bestehend aus drei hintereinander geschalteten stehenden Trommeln verwendet wird[32]. Die bei anderen Konstruktionen bestehenden Schwierigkeiten infolge Staubablagerungen konnten damit weitgehend beseitigt werden. Bei einer Stundenleistung des Siemens-Martin-Ofens von 5 Tonnen beträgt die Dampferzeugung bei 300° Überhitzung etwa 2 Tonnen Dampf in der Stunde.

Windfrischverfahren

Diese mit Konvertern betriebenen Verfahren, nämlich das Bessemer-Verfahren mit sauer und das Thomas-Verfahren mit basisch ausgekleidetem Konverter, wovon das erstere im nächsten Jahr seit hundert Jahren bekannt ist, haben in der Berichtsperiode eine Weiterentwicklung von einem solchen Ausmaß erfahren, daß von einem Markstein in ihrer Geschichte gesprochen werden kann. Stärker als das Bessemer-Verfahren, welches auf dem europäischen Kontinent infolge der Gegebenheiten auf dem Erzsektor ohne größere Bedeutung ist, wird das Thomas-Verfahren von dieser Neuentwicklung und Umgestaltung berührt. Währenddem das Siemens-Martin-Verfahren meist in großen Ofeneinheiten bei vielstündiger Chargendauer ausgesprochene Qualitätsstähle liefert, eignet sich das Windfrischverfahren mit seiner kurzen Chargendauer von etwa 20 Minuten vorzüglich zur Herstellung der sogenannten Massenstähle und gewährleistet weitgehend einen kontinuierlichen Stahlwerksbetrieb. Die kurze Chargendauer kommt hauptsächlich durch die intensive Berührung der Luft bzw. des Sauerstoffes mit dem flüssigen Roheisen zustande, wodurch hinter- bzw. nebeneinander die verschiedenen Eisenbegleiter: Silicium, Mangan, Kohlenstoff und Phosphor verbrennen und damit die zur Flüssigerhaltung des Bades erforderliche Wärme liefern. Der Schwefelgehalt nimmt nur wenig ab, währenddem der Stickstoffgehalt durch Aufnahme aus der Luft ansteigt,

[26] P. Bremer, Stahl u. Eisen *71*, 575–80 (1951).
[27] K. Heinrich, Stahl u. Eisen *71*, 1199–1204 (1951).
[28] W. Baumgardt, Stahl u. Eisen *71*, 1204–12 (1951).
[29] S. Ichida und D. I. Brown, Iron Age *166*, 85–7 (1950).
[30] A. Calderon, Proc. Conf. Nat. Open Hearth Comm. Iron Steel Div., Amer. Inst. Min. Metall. Eng. *35*, 212–20 (1952).
[31] A. Calderon, Stahl u. Eisen *71*, 1249 (1951).
[32] A. Vacek, Stahl u. Eisen *71*, 784–5 (1951).

und zwar insbesondere gegen das Ende der Chargendauer. Die Phosphorentfernung gelingt beim Bessemer-Verfahren nicht und beim Thomas-Verfahren nicht so weitgehend wie beim Siemens-Martin-Verfahren, so daß hierdurch, ferner durch das Vorhandensein höherer Stickstoff- und Sauerstoffgehalte als beim Siemens-Martin-Stahl eine etwas niedrigere Stahlqualität resultiert, was sich in einer gewissen Sprödigkeit des Windfrisch-Stahles gegenüber dem Siemens-Martin-Stahl äußerst, ferner in einer erhöhten Alterungsneigung, d. h. in einer Abnahme der Kerbzähigkeit nach einer Kaltverformung im Laufe der Zeit. Die Siemens-Martin- und die Windfrisch-Stähle haben deshalb unterschiedliche Eignungen für die Verwendung als Draht, Feinblech, Kaltband, oder für Schweißkonstruktionen, und die Hauptanstrengungen waren in den letzten Jahren darauf gerichtet, nach dem Windfrischverfahren einen Stahl zu erhalten, welcher in seinen Qualitätseigenschaften ähnlich oder gleich dem Siemens-Martin-Stahl ist. Hierzu ist unter anderem der Stickstoffgehalt, welcher beim Bessemer- und beim Thomasstahl zwischen 0,01 und 0,02% beträgt, auf den Gehalt des Siemens-Martin-Stahles von 0,004–0,007%[33] zu senken. Dies wurde zum Teil erzielt durch möglichste Verringerung des Weges der Luft durch das Eisenbad, indem der Konverter während des Blasens schräg gestellt oder indem nicht vom Boden, sondern von den Seiten her geblasen wurde, oder durch ein Tiefhalten der Temperatur während des Blasens, indem der Charge z. B. Erz zugesetzt wurde. Derart erblasene Stähle wurden unter den Bezeichnungen PM, HPM und MA angeboten. Die erfolgreiche Entwicklung der letzten Jahre beschreitet einen andern Weg, nämlich der der Erniedrigung des Stickstoffteildruckes im Frischgas, dadurch, daß die Luft mit Sauerstoff angereichert wird, oder der Stickstoff wird durch Wasserdampf- oder Kohlensäure ersetzt. Auf dem schon von Bessemer ausgedrückten Gedanken der Anwendung von Sauerstoff zum Stahlfrischen beruhten die ersten in Deutschland und Rußland angestellten Versuche mit kleineren Chargen, bei welchen sich jedoch eine rasche Zerstörung der Düsen ergab. Andere Versuche und betriebsmäßige Durchführungen mit nicht allzu hohen Sauerstoffgehalten, z. B. 30% Sauerstoff im Wind, ließen jedoch befriedigende Resultate erzielen und führten zu intensivem Ausbau der Methode[34–41]. Der Stickstoff im Stahl konnte dabei auf Gehalte beträchtlich unter 0,01% erniedrigt werden. Bei noch weiterer Sauerstoffanreicherung auf 40–45% konnten sogar Stickstoffgehalte unter 0,004% erzielt werden[38]. Da durch den verringerten Stickstoffballast eine über das Normale hinausgehende Wärmeentwicklung stattfindet, kann die sonst nur in geringer Menge stattfindende Schrottzugabe zu Kühlzwecken erhöht werden, oder die Kühlung erfolgt durch Zugabe von Kalkstein (Austreiben von CO_2) oder von Erz (Reduktion).

Um beim Blasen den Stickstoff nahezu oder vollständig auszuschalten, wird mit einem Frischgas, bestehend aus Wasserdampf und Sauerstoff[42, 43] von den Mischungsverhältnissen $O_2 : H_2O = 1$ bis 2,5, oder mit überhitztem Wasserdampf allein unter Ausnützung der bei den hohen Temperaturen eintretenden Wasserdampfdissoziation[44], oder dann mit Sauerstoff-Kohlensäure-Gemischen[45–47] im Verhältnis 1 zu 1 gearbeitet. Nach dieser Methode lassen sich Stickstoffgehalte bis hinunter gegen 0,002%, also tiefer als beim Siemens-Martin-Stahl, erzielen, in den meisten Fällen mit Sicherheit solche unter 0,004%, was sich auch in den angestrebten Zähigkeitseigenschaften auswirkt, so daß derart erblasene Stähle nahezu oder gänzlich dem Siemens-Martin-Stahl gleichgestellt werden können.

Auf dem Gedanken von R. Durrer, Gerlafingen, dem Initianten der vermehrten Anwendung von Sauerstoff in der Metallurgie, beruhend und unter Auswertung entsprechender Versuchsergebnisse[48], reinen Sauerstoff zum Stahlfrischen anzuwenden und denselben nicht von unten her durch das Bad, sondern als Oberwind auf die Badoberfläche zu blasen, führte sich ein Verfahren ein, das sich inzwischen betriebsmäßig völlig bewährt hat. Es gestattet, Roheisen von praktisch jeglicher Zusammensetzung in einen dem Siemens-Martin-Stahl ebenbürtigen Windfrischstahl überzuführen, und es arbeitet, da keinerlei Gasballast vorhanden ist, mit großem Wärmeüberschuß, so daß die Zugabe eines hohen Anteils an Schrott, wie er z. B. in dem dem Stahlwerk angeschlossenen Walzwerkbetrieb anfällt, möglich ist. Der reine Sauerstoff wird durch eine Düse auf die Badoberfläche aufgeblasen, wodurch eine örtlich sehr hohe Temperatur entsteht, in deren Bereich die Oxydation der Eisenbegleiter stattfindet, und die eine kräftige Durchwirbelung des Bades zur Folge hat. Das Verfahren ist besonders in jenen Staaten von Bedeutung, welche weder den Brennstoff noch genügend Schrott zur Durchführung des Siemens-Martin-Verfahrens besitzen, noch die Erzgrundlagen für das Thomas-Verfahren aufweisen, wie z. B. Österreich, wo heute die beiden Stahlwerke Donawitz der Österreichisch-Alpinen Montangesellschaft und Linz der Vereinigten Österreichischen Eisen- und Stahlwerke den größten Teil ihres Stahles durch Frischen mit

[33] W. Bading, Stahl u. Eisen *71*, 373–88 (1951).
[34] B. Richthof, Stahl u. Eisen *70*, 959–61 (1950).
[35] T. Kootz und W. Oelsen, Stahl u. Eisen *70*, 961–2 (1950).
[36] P. Coheur, Rev. Univ. Mines 95, 114–22 (1952).
[37] W. T. Rogers und L. T. Sanchez, J. Metals *4*, 933–8 (1952).
[38] R. Graef, Stahl u. Eisen *71*, 1189–99 (1951).
[39] W. Dick, Stahl u. Eisen *72*, 233–42 (1952).
[40] W. Bertram, Stahl u. Eisen *72*, 243–5 (1952).
[41] W. Dick, Stahl u. Eisen *72*, 773–6 (1952).
[42] H. Kosmider und P. E. Hardt, Stahl u. Eisen *70*, 303–21 (1950).
[43] A. Krüger, Stahl u. Eisen *72*, 1426–33 (1952).
[44] W. vor dem Esche, Stahl u. Eisen *70*, 322–6 (1950).
[45] K. Mayer, H. Knüppel und H. Pottgiesser, Stahl u. Eisen *72*, 225–32 (1952).
[46] B. Kalling, F. Johansson und L. Lindskog, Jernkontorets Ann. *135*, 557–72 (1951), J. Iron Steel Inst. *168*, 337–43 (1951).
[47] K. Mayer, H. Knüppel und H. Jürgen, Stahl u. Eisen *72*, 1409–18 (1952).
[48] H. Hellbrügge, Stahl u. Eisen *70*, 1208–11 (1950).

reinem Sauerstoff herstellen[49–53]. Zur Verarbeitung gelangt das aus dem Erz des steirischen Erzberges hergestellte Stahlroheisen. Infolge der Dünnflüssigkeit der Schlacke tritt die Phosphoroxydation schon frühzeitig ein, so daß am Schluß der Charge noch genügend Kohlenstoff vorhanden ist, um eine Überoxydation zu vermeiden. Die bisherigen Prüfungen und Erfahrungen haben ergeben, daß dieser nach dem LD-Verfahren (Linz, Donawitz) hergestellte Stahl die erhofften guten Eigenschaften aufweist und für die gleichen Zwecke wie Siemens-Martin-Stahl eingesetzt werden kann. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist gesichert trotz den Kosten für den Sauerstoff, welcher in Linz in einer Linde-Fränkel-Anlage mit einer Reinheit von mindestens 98% und einer Menge von rund 2000 m³ Sauerstoff in der Stunde erzeugt wird. Wie entsprechende Versuche gezeigt haben[54, 55], können nach dem Oberwindverfahren auch andere Roheisen als Stahlroheisen gefrischt werden, z.B. ein solches mit etwa 2% P, wobei genügend Wärme geliefert wird, um pro Tonne Roheisen 440 kg Schrott oder 130 kg Erz aufzugeben. Ein Verfahren zum Frischen von Thomasroheisen mit reinem Sauerstoff, welches zwar befriedigende Resultate lieferte, aber über das Versuchsstadium noch nicht wesentlich hinaus ist, arbeitet nicht wie das LD-Verfahren mit einem birnenförmigen Gefäß, sondern in einem Drehofen[56].

Ofenbau und -unterhalt

Bei sauren Siemens-Martin-Öfen hat sich das Ausgießen der Fugen zwischen den Steinen und ganzer Löcher, welche durch herausgefallene Steine verursacht werden, mittels einem vor einiger Zeit entwickelten Teermörtel bewährt[57]. Durch diesen Unterhalt kann eine Steigerung der Gewölbehaltbarkeit um etwa 10% erreicht werden. Bewährt hat sich ebenfalls das Spritzen von Silikagewölben mit einem auf Zirkonbasis aufgebauten Mörtel, am besten täglich nach dem Einsetzen bei etwa 1400–1500°; durch dieses Schließen aller Fugen kann eine beträchtliche Gewölbehaltbarkeit erreicht werden[58]. Das Spritzen der gesamten Gewölbefläche erfolgt mittels Preßluft aus einem wassergekühlten Düsenrohr. In Amerika hat man mit den Zebragewölben, welche schon bei einer großen Anzahl Siemens-Martin-Öfen in Gebrauch stehen, beste Erfahrungen gemacht. Hierbei werden Streifen von basischen Gewölbesteinen und Silikasteinen in regelmäßiger oder unregelmäßiger Aufeinanderfolge im Gewölbe angeordnet, womit eine wesentliche Verlängerung der Haltbarkeit, welche etwa derjenigen der übrigen Ofenteile entspricht, erreicht wird[59]. Die Vermutung einer ungünstigen Beeinflussung nebeneinander liegender saurer und basischer Ofenbaustoffe an der Berührungsstelle bewahrheitet sich nicht in dem Maße, daß dadurch eine Beeinträchtigung eintreten würde. Durch diese Bauweise wird der Steinverbrauch für Gewölbeausbesserungen wesentlich gesenkt und die Gewölbehaltbarkeit etwa um 45% gegenüber den Gewölben nur aus Silikasteinen erhöht, die Durchsatzmenge wird vergrößert und die Stillstandzeiten werden gekürzt. Die Dolomitsteine zur Verwendung an verschiedenen Stellen im Siemens-Martin-Ofen sind in letzter Zeit im Sinne größerer Temperaturwechselbeständigkeit, Infiltrationssicherheit und geringerer Nachschwindung verbessert worden[60] und auch die Mörtelfrage konnte weitgehend gelöst werden. Ausgezeichnete Erfahrungen wurden mit basischen Chromerz-Magnesit-Gewölben an großen Siemens-Martin-Öfen gemacht[61]; trotzdem der Preis für das Material eines Chromerz-Magnesit-Gewölbes ein Vielfaches desjenigen für ein Silika-Gewölbe beträgt, resultiert infolge einer höheren Stundenleistung und der kürzeren Ausbesserungszeit für die neuen Gewölbe, welche ungefähr die fünffache Haltbarkeit aufweisen, noch immer ein Vorteil. Außerdem bestehen infolge der Möglichkeit der Einhaltung höherer Temperaturen auch rein metallurgische Vorteile. An weiteren neu entwickelten Steinen sind der chemisch gebundene Magnesit-Chrom-Stein (20–30% Chromerzgehalt) und der sich in der Schlackenzone bewährende Stein aus elektrisch geschmolzenem Magnesit[62] zu erwähnen. Die Anwendung maschineller Hilfsvorrichtungen für die Instandsetzung von Siemens-Martin-Öfen ist, wie ein Beispiel bei einem Stahlwerk der Bethlehem Steel Co. zeigt, sehr lohnend, wo durch gute Vorbereitung vor Inangriffnahme der Instandstellungsarbeiten und durch Einsatz von Raupenschleppern, Schaufelbaggern und Spezialvorrichtungen zum Zertrümmern der verglasten Kammersteine die Instandsetzungszeit für einen Siemens-Martin-Ofen von 120 auf etwa 60 Stunden erniedrigt werden konnte[63]. Auch der Einsatz entsprechender Maschinen zum Flicken bringt beachtliche wirtschaftliche Vorteile, wie der Einsatz der Dolomitwurfmaschine, Bauart Blaw-Knox, des Dolomitbläsers, Bauart Brieden, und der Dolomitspritze BRI[64].

Zur Verbesserung der Haltbarkeit von Thomas-Konvertern wird für die Teer-Dolomit-Masse, aus welcher Auskleidung und Nadelboden hergestellt werden, ein neues Teergemisch[65] angegeben und neue Methoden zur

[49] O. Cuscoleca, Stahl u. Eisen *72*, 989–92 (1952).
[50] H. Trenkler, Stahl u. Eisen *72*, 992–7 (1952).
[51] K. Rösner, Stahl u. Eisen *72*, 997–1004 (1952).
[52] W. Kühnelt, Stahl u. Eisen *72*, 1004–10 (1952).
[53] H. Hauttmann, Stahl u. Eisen *72*, 1011–24 (1952).
[54] F. A. Springorum und K. G. Speith, Stahl u. Eisen *73*, 6–22 (1953).
[55] H. Rellermeyer und T. Kootz, Stahl u. Eisen *74*, 381–95 (1954).
[56] B. Kalling, Stahl u. Eisen *73*, 1446–52 (1953).
[57] R. Frerich, Stahl u. Eisen *70*, 153–4 (1950).
[58] G. Leiber, Stahl u. Eisen *74*, 328–30 (1954).
[59] C. G. Poth, Proc. Nat. Open Hearth Comm. Iron Steel Div., Amer. Inst. Min. Metall. Eng. *34*, 142–56 (1951).
[60] F. Gareis, Stahl u. Eisen *72*, 345–6 (1952).
[61] W. Lange, Stahl u. Eisen *72*, 284–7 (1952).
[62] L. Hütter, Stahl u. Eisen *72*, 1285–98 (1952)
[63] J. L. Walton und J. O. Dague, J. Metals *4*, 465–7 (1952).
[64] Bericht Nr. 522 des Stahlwerksausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Stahl u. Eisen *74*, 620–3 (1954).
[65] R. Calaque, Stahl u. Eisen *73*, 1339 (1953).

Verdichtung des Nadelbodens mittels Stampfmaschine[66] und Vibratoren[67, 68] als Ersatz für das bisherige Rüttelverfahren, um das Porenvolumen und den Verschleiß möglichst gering zu halten. Weiter wird empfohlen, die sonst übliche Teer-Dolomit-Ausstampfung im untern Teil des Konverters durch Spezialdolomitsteine zu ersetzen.

Schmelzen, Gießen und Erstarren

Verfahren und Öfen zum Umschmelzen

Dem Lichtbogenofen kommt infolge der Sauberkeit seiner Arbeitsweise als Umschmelzofen für Schrott sowohl im Stahlwerk als auch in der Stahlgießerei stets steigende Bedeutung zu. Auf Grund der bisherigen Praxis ergaben sich Bestwerte hinsichtlich Einsatzgewicht, Einschmelz- und Arbeitszeiten, Ofenleistungen usw.[69] Währenddem bis vor einigen Jahren der Lichtbogenofen lediglich zum Umschmelzen des Schrottes mit Reinigung durch entsprechende Schlackenarbeit verwendet wurde, kommt ihm in besonderen Fällen heute eine Bedeutung zum Frischen mittels Sauerstoff zu. Bereits einige Jahre vor der Berichtsperiode wurden in Amerika Versuche durchgeführt, hochlegierten Schrott, insbesondere solchen von ferritischen und austenitischen rost- und säurebeständigen Stählen wie auch von Schnellarbeitsstählen im Lichtbogenofen unter Verwendung von reinem Sauerstoff umzuschmelzen. Bis dahin war insbesondere das Umschmelzen von Schrott zu rostsicheren Stählen mit ihrem niedrigen C-Gehalt nicht möglich, da beim Umschmelzen im Lichtbogenofen eine unzulässige Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes eintrat; eine Entfernung desselben durch Zufuhr von Luft oder durch Führen oxydierender Schlacken war nicht möglich, da gleichzeitig die Legierungsbestandteile, insbesondere Chrom, zu einem großen Teil abbrannten. Demzufolge konnte der hochlegierte Schrott mit seinen teuren oder schwer zu beschaffenden Legierungselementen nicht mehr für den entsprechenden Zweck aufgearbeitet werden. Das Frischen mit Sauerstoff durch Einleiten desselben mittels Lanze oder Düse in das Bad bzw. mit kräftigem Strahl auf das Bad bewirkt eine rasche Kohlenstoffoxydation bis auf sehr niedrige Gehalte. Eine weitgehende Reduktion der dabei abgebrannten Legierungselemente aus der Schlacke mittels Feinsilicium bringt die Legierungselemente größtenteils wieder ins Stahlbad zurück, ohne daß dabei und im weitern Verlauf der Charge eine unzulässig hohe Kohlenstoffaufnahme erfolgt. Die Reduktionsvorgänge werden noch befördert durch die beim Sauerstofffrischen eintretenden hohen Temperaturen. In den letzten Jahren ist dieses Arbeitsverfahren mit durchschlagendem Erfolg auch in Europa aufgekommen, und es ist in Theorie und Praxis studiert und weiter ausgebaut worden[70–73]. Der vermehrte Verschleiß des Ofenfutters, der Sauerstoff- und der Rohrverbrauch hält der Strom- und der Zeitersparnis infolge kürzerer Chargendauer ungefähr die Waage, so daß als Gewinn des Verfahrens die Einsparung an Legierungselementen resultiert. Die erforderliche Sauerstoffmenge[71] ist stark vom Einlaufkohlenstoffgehalt abhängig und bewegt sich ungefähr zwischen 10 und 40 m³/t. Der noch vorhandene Chromabbrand liegt etwa zwischen 20 und 25%; er ist um so geringer, je höher die Badtemperatur ist. Diese kann entweder dadurch gesteigert werden, daß bereits mit hoher Temperatur eingefahren wird oder daß man mit hoher Frischgeschwindigkeit unter Ausnutzung der exothermen Reaktion während des Sauerstofffrischens arbeitet. Neben dem Chrom können auch andere Legierungselemente, wie Wolfram, Vanadin, Nickel, Molybdän, Kupfer und Kobalt, durch das Arbeiten mit Sauerstoff im Bad gehalten werden. Bis vor kurzem arbeitete man, namentlich bei den kleineren Lichtbogenöfen, hauptsächlich mit saurer Zustellung, doch wird neuerdings vorwiegend auf das basische Verfahren umgestellt, da der saure Herd die hohen Temperaturen nur schlecht erträgt und das Legierungsausbringen geringer ist als beim basischen. Bei diesem erfolgt die Herdzustellung hauptsächlich mit Magnesit, was die Erhaltungskosten senkt, trotzdem die Baukosten bei Anwendung basischen Materials höher sind. Eine noch größere Haltbarkeit kann bei Verwendung von Chromitherden erzielt werden, wobei das Chromerz mithilft, den Gehalt an Kohlenstoff niedrig zu halten, doch können bei solchem Ofenfutter die Analysengrenzen weniger gut eingehalten werden, da das Bad aus dem Herd wechselnde Mengen Chrom aufnimmt[73]. Auch die Verwendung von Dolomit zusammen mit einem besonderen Mörtel soll sich bewähren[74]. Gute Erfahrungen wurden mit der Anwendung von im untern Teil der Öfen eingebauten induktiven Wirblern gemacht[75, 76], wie sie bereits bei einer größeren Anzahl von der Almänna Elektriska AB (ASEA) gebauten Öfen in Betrieb stehen. Der Vorteil solcher Wirbler ist die leichtere Durchführung des Abschlackens, ein rascheres Verteilen der Legierungszusätze im Bad und eine Verkürzung der zur Entschwefelung und Desoxydation erforderlichen Zeit.

Die Induktionsöfen finden nur bedingt Eingang in die Schmelzereien für Eisenwerkstoffe. Eine kernlose Induktionsanlage der ASEA in einem schwedischen Stahlwerk steht seit Dezember 1951 in Betrieb und hat sich bewährt[77]. Die beiden ihr angehörenden Öfen besitzen einen Tiegeldurchmesser von 1300 mm und eine Bad-

[66] K. E. Mayer, Stahl u. Eisen *73*, 1341–2 (1953).
[67] A. Latour und J. Schoop, Stahl u. Eisen *73*, 81–4 (1953).
[68] W. Köhler, Stahl u. Eisen *73*, 1340–1 (1953).
[69] E. Pakulla, Stahl u. Eisen *70*, 445–52 (1950).
[70] R. Fischer, Stahl u. Eisen *70*, 10–21 (1950).
[71] K. Bungardt, E. Pakulla und K. Tesche, Stahl u. Eisen *72*, 245–55 (1952).
[72] E. Pachaly, Stahl u. Eisen *73*, 461–9 (1953).
[73] F. Sommer, Stahl u. Eisen *73*, 1298–1300 (1953).
[74] H. Werwach, Stahl u. Eisen *72*, 341–5 (1952).
[75] L. Dreyfus, Jernkontorets Ann. *133*, 371–83 (1949).
[76] E. Pakulla, Stahl u. Eisen *74*, 350 (1954).
[77] T. Hahn, Stahl u. Eisen *73*, 1658–9 (1953).

tiefe bei 12 Tonnen Inhalt von etwa 1400 mm. Die gesamte Generatorenleistung beträgt 3400 kW und die Frequenz 600 Hz.

Bei den Kupolöfen zur Bereitung des Gußeisens für die Eisengießereien haben sich in den letzten Jahren einige Neuerungen durchgesetzt, denen allerdings schon etwas ältere Gedanken zugrunde liegen. Die Heißwindkupolöfen[78–84] bringen zahlreiche Vorteile, insbesondere einen höheren Wirkungsgrad, als er bei den Kaltwindkupolöfen vorhanden ist. Für die Erwärmung des Windes wird meist das Gichtgas des Kupolofens verwendet, welches nach einer Nachverbrennung in einen Wärmeaustauscher geleitet wird, wo die Erwärmung des Kupolofenwindes auf 400–500° erfolgt. Vorteile des heißen Kupolofenwindes sind Einsparung an Satzkoks, Verringerung des Abbrandes, Erniedrigung des Schwefelgehaltes und Erhöhung der Eisentemperatur. Die basische Zustellung des Kupolofens gegenüber der bisher verwendeten sauren[85, 86] hat den Vorteil einer bedeutend besseren Entschwefelung, was zur Herstellung der neuzeitlichen, hochwertigen Gußeisen von Bedeutung ist, und sie erlaubt die Anwendung eines größeren Schrottsatzes, der bis zu 100% steigen kann. Entsprechend der Entwicklung auf dem Gebiet des Kupolofens kann dieser heute als geeignet erachtet werden, durch Erschmelzen eines synthetischen Roheisens mit genügend hohen Abstichtemperaturen den flüssigen Einsatz für den Thomas-Konverter, den Siemens-Martin- oder den Lichtbogenofen zu liefern[87]. Zum raschen Ausbessern von Kupolöfen kann das Spritzverfahren angewendet werden, wodurch die zum Flicken erforderliche Zeit gegenüber dem bisherigen Verfahren von Hand auf ein Viertel gesenkt werden kann[88].

Das Schmelzen und Gießen unter Hochvakuum ist in der Industrie der Eisenwerkstoffe infolge der zurzeit erhältlichen Einrichtungen auf Laboratoriums- und Versuchszwecke beschränkt geblieben. Durch das Hochvakuum können zusätzliche Verunreinigungen durch Sauerstoff- und Stickstoffaufnahme, die Entfernung gelöster Gase durch Diffusion aus der Schmelze, die Zersetzung von Oxyden, Nitriden usw. und die Verdampfung leichtflüchtiger Legierungsbestandteile, was möglicherweise auch unerwünscht sein kann, erreicht werden[89]. Wie Versuche zeigten, kann bei Siemens-Martin- und bei Elektrostählen eine beträchtliche Abnahme des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes von z. B. 0,0023 auf 0,0001% bzw. von 0,0067 auf 0,0025% erzielt werden. Gleichzeitig verdampft aber fast der ganze Mangangehalt aus der Schmelze. Bei Schmelzbeginn setzt bei den Eisenwerkstoffen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlenstoff und Sauerstoff eine heftige Gasentwicklung ein, welcher dadurch begegnet werden kann, daß einige mm Schutzgas gegeben werden. Als Beheizungsart kommt vorwiegend die induktive Beheizung in Frage und als Tiegelmaterial hochgebrannte Körper mit dichtem Gefüge.

Gießen von Blöcken

Seit einigen Jahren wird das Anbringen von Graphiteinsätzen in die Kokillenböden zwecks Vermeidung des störenden Klebens der Blöcke an den Kokillenböden, verursacht durch den niederprasselnden Strahl beim fallenden Gießen, und zur Erhöhung der Haltbarkeit der Kokillenböden angewendet[90]. Am besten haben sich hierfür durchgraphitisierte Formplatten erwiesen, z. B. in der Qualität des für die Lichtbogenöfen verwendeten Elektrodengraphites. Der Anteil des Blockklebens an den Graphitböden kann so von etwa 5% bei normaler Arbeitsweise praktisch auf Null reduziert werden. In Amerika hat sich ein Verfahren zur Erhöhung des Blockausbringens durch Erhitzen des verlorenen Kopfes mit Sauerstoff-Erdgas-Gemisch bewährt, wobei ohne Anwendung von Isoliermaterialien oder wärmeliefernder Zusatzstoffe ein um 10% höheres Blockausbringen erzielt werden kann[91]. Mit dem erwähnten Gasgemisch und bei Verwendung entsprechender Spezialbrenner zur Vermeidung hoher Temperaturen in den Brennerköpfen kann eine sehr heiße Flamme erzielt werden, welche den Oberteil des Blockes während der Erstarrung flüssig erhält.

In den letzten Jahren hat das Stranggießen auch beim Stahl Eingang gefunden, also beträchtlich später als bei den Nichteisenmetallen, da einige Eigenschaften des Stahles, vor allem der hohe Schmelzpunkt und die geringe Temperaturleitfähigkeit, welche die Erstarrungszeit beträchtlich verlängert, lange Zeit Schwierigkeiten verursacht haben. Heute wird in einigen Werken Österreichs, Deutschlands und der USA nach dem Stranggießverfahren gearbeitet[92–94], zum Teil nach selbst entwickelten Methoden und zum Teil nach dem Junghans-Verfahren. Die Vorteile sind Güteverbesserungen der Gußerzeugnisse durch größere Homogenität infolge verminderter Gußseigerung, ein verfeinertes Primärgefüge und, bei harten Stählen, günstige Carbidverteilung. Immerhin wird festgestellt, daß die Vorteile des Stranggießens auf dem Gebiete der Metalle größer sind als auf demjenigen des Stahles. Günstig ist die infolge des im Strang vorliegenden feineren Gefüges und der größeren Homogenität mögliche Beschränkung der Warmver-

[78] O. Günther, Gießerei *37*, 205–9 (1950).
[79] O. Mattern, Gießerei *38*, 269–73 (1951).
[80] K. Roesch, Gießerei *38*, 393–7 (1951).
[81] E. Piwowarsky, Gießerei *39*, 9 (1952).
[82] F. Schulte, Gießerei *40*, 45–52 (1953).
[83] G. Clas und J. Schleissner, Gießerei *40*, 190–3 (1953).
[84] H. Kopp, Gießerei *41*, 186–93 (1954).
[85] S. F. Carter, Foundry (Cleveland) *80*, 150–3, 250, 252, 254, 256 und 259–60 (1952).
[86] M. Ferry, Fonderie *79*, 3060–4 (1952).
[87] G. Prieur, Stahl u. Eisen *72*, 556–61 (1952).
[88] K. Krämer und O. Reinsberg, Gießerei *39*, 357–62 (1952).
[89] O. Winkler, Stahl u. Eisen *73*, 1261–8 (1953).
[90] E. Boeckers, Stahl u. Eisen *71*, 1314–6 (1951).
[91] A. J. Texter und E. F. Kurzinsky, Iron Age *169*, 126–8 (1952).
[92] H. Krainer und B. Tarmann, Stahl u. Eisen *70*, 1098–1108 (1950).
[93] H. Speith und A. Bungeroth, Stahl u. Eisen *72*, 869–85 (1952).
[94] D. I. Brown, Iron Age *168*, 113–8 (1951).

formungsarbeit auf ein geringeres Maß als beim üblichen Blockguß, so daß die Warmverformung vom Block zum Knüppel wegfallen kann, da die Stränge etwa dem Knüppel entsprechen. Als weiterer Vorteil wird das höhere Ausbringen durch Vermeidung der Kopf- und Fußendenverluste erkannt, welcher um so größer ist, je längere Stränge gegossen werden. Der Aufwand für die Gießvorrichtung ist allerdings größer, hingegen fällt der starke Verschleiß am Kokillenpark weg. Als Formate werden Rund-, Quadrat- und Vierkantquerschnitte bis gegen 1000 cm², ferner Flachquerschnitte gegossen. Bei den meisten Anlagen wird zweistufige Kühlung angewendet, indem sowohl die Form als auch außerhalb derselben in einer Nachkühlstrecke gekühlt wird. Die Stränge verlassen die Anlage mit Temperaturen zwischen etwa 750 und 1050°. Gegen ein Eindringen von Flüssigkeit in die Kokille ist strengste Sorge zu tragen. Gegossen werden sowohl Baustähle als auch Einsatz- und Vergütungsstähle, sowie rost- und säurebeständige Stähle, Werkzeug- und Magnetstähle. Als Leistungszahlen können diejenigen der Allegheny Ludlum Steel Corp., Watervliet[94], erwähnt werden, die in der bestehenden Anlage 15 t/h erzielt und in einer 1951 geplanten bei einer Absenkgeschwindigkeit von 4,5 m/min. 30 t/h. Das Blockausbringen soll hier bis zu 20% höher sein als beim Kokillenguß. Das Stranggießen bei der Erzeugung von Edelstählen wird als vorteilhaft erachtet, dagegen nicht bei der Herstellung von Massenstählen an großen Siemens-Martin-Öfen.

Formgießen

Das Material zur Herstellung der Formen für die Gußstücke aus Gußeisen und die Formverfahren haben in den letzten Jahren verschiedene Entwicklungen durchgemacht, bzw. es haben sich bemerkenswerte Spezialverfahren eingebürgert. In Erkenntnis der Tatsache, daß die natürlichen Formsande verschiedene Nachteile aufweisen, besonders einen großen Streubereich ihrer Eigenschaften und vielfach geringe Gasdurchlässigkeit, ist vor einiger Zeit in Amerika das Arbeiten mit synthetischem Formsand aufgekommen und seit einigen Jahren wird auch in Europa mit solchen Sanden gearbeitet. Die Anwendung des synthetischen Formsandes bietet sowohl wirtschaftliche als auch qualitätsmäßige Vorteile[95–98]. Zur Zubereitung wird reiner Quarzsand mit einem geeigneten Binder, namentlich Bentonit, einer Tonart aus der Montmorillonitgruppe, unter Zusatz der erforderlichen Menge Wasser – mit Vorteil weiches Wasser – vermischt, bzw. wird der aus der Gießerei kommende Altsand nach entsprechender Reinigung mit 0,5–0,75% Bentonit aufgefrischt. Bei ständiger Überwachung der Mischung durch die übliche Formsandprüfung kann auf diese Art ein sehr gleichmäßiger Sand mit guter Gasdurchlässigkeit und hohen Festigkeitswerten erzielt werden, welcher das Arbeiten erleichtert, maßgerechte Gußstücke mit guten Oberflächen liefert und zur Verminderung des Ausschusses beiträgt. Wie die Untersuchungen zeigten, ist eine bedeutende Eigenschaft des synthetischen Sandes die im Vergleich zu den Natursanden vorhandene Unabhängigkeit des Verdichtungsgrades ohne nachteilige Folgen auf das zu gießende Stück; es können eher dünnwandige Gußstücke hergestellt werden und die Verwendung von synthetischem Formsand zur Herstellung von Grünkernen ist universeller als bei Natursand.

Bewährt hat sich auch das kastenlose Formen[99], welches nach Einführung in Amerika auch bei uns in den letzten Jahren Fuß gefaßt hat. Hierbei wird die auf der Formmaschine hergestellte Form nicht mehr bis zum Abgießen bzw. zum Ausleeren im Kasten belassen, sondern der Kasten wird nach dem Zusammensetzen von Formober- und -unterteil von der Form abgespreizt und hernach abgehoben. Eine Formmaschine arbeitet demzufolge nur mit einem einzigen Abschlagkasten, was die Investitions- und die Instandsetzungskosten für die Kasten wesentlich erniedrigt. Die Formen kommen demzufolge als Sandblöcke zum Abgießen, wo sie nur noch mit einem leichten Holz- oder Aluminiumrahmen, welcher sie gegen die Zerstörung durch den Gießdruck schützt, versehen werden. Außer den niedrigen Kosten bietet das Verfahren des kastenlosen Formens auch den Vorteil des leichten Zerstörens der Form beim Auspacken des Gußstückes, da das Ausleeren der Kästen wegfällt, und ferner, infolge genauer Rahmenführung, der Erzeugung maßhaltigen, nicht versetzten Gusses.

Im Jahre 1950 begann in Amerika die Entwicklung des Formmaskenverfahrens nach CRONING, und bereits zwei Jahre später arbeiteten über hundert Betriebe nach diesem Verfahren, das dann auch in Europa einen raschen Aufschwung nahm[100–103]. Bei diesem Verfahren wird auf die Formplatte nach Behandlung mit einem die Trennung von der Form erleichternden Fett oder einer Silikonlösung ein Gemisch von feinem Quarzsand mit einem Kunstharzzusatz aufgebracht. Die Korngröße des Sandes beträgt etwa 0,05 mm und der Anteil an Kunstharz (auf Melamin-, Carbamid- oder, am bewährtesten, auf Phenolharzbasis) von 4–7%. Das Gemisch enthält noch einen Beschleuniger, so daß sich nach dem Aufschütten oder Aufblasen auf die 180–260° heißen Formplatten in einer 3–6 mm dicken Schicht rasch eine Schale bildet, welche bei der nachfolgenden Trocknung bei 260–320° in einigen Minuten aushärtet. Nach Entfernen der Schalen erfolgt das Abheben und nach dem Verklammern ist die Form zum Abgießen bereit, wobei entweder frei oder, bei Anwendung besonders dünner Schichten, nach entsprechender Hinterfüllung

[95] H. HERSCHENZ, Gießerei *39*, 54–6 (1952).
[96] H. REINIGER und F. RÖSER, Gießerei *39*, 558–64 (1952).
[97] TH. ROTHERMUND, Gießerei *41*, 75 (1954).
[98] K. HOUBEN, Gießerei *41*, 81–6 (1954).
[99] R. WEIDNER, Gießerei *41*, 182–6 (1954).
[100] B. N. AMES, Foundry Trade J. *95*, 7–14, 53–9, 87–95 (1953).
[101] D. N. BUTTREY, Foundry Trade J. 95, 531–6 (1953).
[102] B. N. AMES, S. B. DONNER und N. A. KAHN, Foundry Trade J. *91*, 205–10 (1951).
[103] E. POWOWARSKY, Gießerei *41*, 67–8 (1954).

gearbeitet wird. Der Preis des Verfahrens richtet sich in erster Linie nach den Kunstharzkosten; infolge des geringen Sandbedarfes gegenüber dem üblichen Formverfahren ist etwa Kostengleichheit vorhanden, so daß die übrigen Vorteile des Formmaskenverfahrens: Genauigkeit der Gußstücke (unter 0,1 mm), Metalleinsparungen infolge geringer Bemessung der Anschnitte und Steiger, beträchtliche Verminderung des Ausschusses und die Möglichkeit der Ausführung der Arbeit durch ungelernte Kräfte den eigentlichen Gewinn des Verfahrens darstellen. Auch Kerne können nach dieser Methode hergestellt werden. Erzeugt wird in erster Linie Kleinguß in Gewichten bis gegen 100 kg in verschiedenen Metallen: Aluminium, Kupfer, Nickel, Bronze, Grauguß, Temperguß und unlegierter, niedrig- und hochlegierter Stahlguß.

Das schon vor der Berichtsperiode bekannt gewesene Präzisionsgußverfahren ist weiter ausgebaut worden, doch beschränkt es sich auf verhältnismäßig kleine, hohe Bearbeitungskosten verursachende Teile, namentlich aus Eisenwerkstoffen und andern hochschmelzenden Werkstoffen und auf größere Serien. Bei diesem Verfahren wird nach einem Muttermodell eine zwei- oder mehrteilige Kokille aus weichem Metall, eventuell auch aus Stahl hergestellt und nach dem Zusammenbau durch Einspritzen eines leichtschmelzenden Materials – Wachs, Kunststoffe oder Legierungen mit niedrigem Schmelzpunkt, auch Quecksilber – gefüllt[104]. Die so gegossenen Modelle werden in ziemlich großer Zahl zu Trauben zusammengefügt, mit einem feuerfesten Tauchüberzug versehen, auf eine Metallplatte gesetzt, mit einem Stahlzylinder umgeben und mit einer breiigen Masse aus feuerfestem Material umgossen. Hierfür kommt Tonerde, Kieselerde, Sillimanit usw. in Frage und als Bindemittel Phosphate oder Silikate. Nach dem Einrütteln wird die Form trocknen und erhärten gelassen und alsdann wird in einem Ofen die leichtschmelzende Modellmasse ausgeschmolzen und wieder gewonnen. Die Form wird gebrannt und in heißem Zustand, eventuell unter Zentrifugalkraft, Luftdruck oder Vakuum vollgegossen. Die nach diesem Verfahren hergestellten Stücke haben Gewichte zwischen 3 und 1500 g und können in den Wanddicken bis auf 0,5 mm hinunter gehen. Die Genauigkeit liegt unter 0,1 mm und kann in Spezialfällen 0,02 mm erreichen. Ein abgewandeltes Verfahren ist das Shaw-Verfahren[105], bei welchem die Formteile durch Übergießen von Modellen aus Messing, Aluminium, Gips, Holz usw. mit einem Schlamm aus fein gepulvertem feuerfestem Stoff mit Äthylsilikat als Bindemittel, welches bei Salzsäurezugabe Kieselsäure durch Hydrolyse ausscheidet, hergestellt werden. Die so gewonnenen Formen werden dann in Stapeln abgegossen.

[104] H. J. Marshall, Gießerei *41*, 120–3 (1954).
[105] W. Matejka, Gießerei *41*, 369 (1954).

(Schluß folgt)

Plastics Laboratory Technical Reports Princeton University

Von Prof. Dr. H. Hopff und dipl. Ing.-Chem. H. Lüssi

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Die Originalberichte sowie eine Reihe weiterer Publikationen, welche der ETH Zürich vom Vorsteher der Plastics Laboratory der Princeton-Universität (USA) in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt worden sind, können von Interessenten in der Hauptbibliothek der ETH, Leonhardstraße 33, Zürich 6, eingesehen werden. *Redaktion der Chimia*

12 C: *Impact Testing of Plastics (Elimination of Toss Factor)*, by Bryce Maxwell and L. F. Rahm. – Die bisher übliche Izod-Standardmethode zur Schlagfestigkeitsprüfung ist mit dem Nachteil behaftet, daß sie neben der gewünschten Bruchenergie die kinetische Energie des gebrochenen Materialstückes mitberechnet. Es wurde eine Apparatur gebaut, welche nicht mit diesem Fehler behaftet ist. Sie arbeitet nach dem Prinzip, daß das an einem Schwungrad angebrachte Prüfstück auf einen feststehenden Prellstock aufschlägt. Der erhaltene Wert ist von der Masse der zerbrochenen Probe unabhängig.

19 A: *The Effect of Velocity on the Tensile Impact Properties of Methyl Methacrylate*, by Bryce Maxwell and J. P. Harrington. – Mit Hilfe verschiedener Apparaturen zur Zugfestigkeitsbestimmung wurden an Methylmethacrylatstäben Zug-Dehnungs-Diagramme bei verschiedenen Temperaturen und Zuggeschwindigkeiten aufgenommen. Die Abhängigkeit der Bruchenergie von der Zuggeschwindigkeit hat einen stufenförmigen Verlauf mit zwei scharfen Energieabfällen. Diese Erscheinung wird damit erklärt, daß bei sehr hohen Zuggeschwindigkeiten der Körper nur noch rein elastisch antworten kann, während bei sehr niedrigen Geschwindigkeiten neben der elastischen auch eine plastische Verformung auftritt.

24 A: *The Tensile Impact Properties of some Plastics*, by Robert E. Monica, B. Maxwell and James P. Harrington. – Ein Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisat, zwei verschiedene Äthylcellulosen, ein mit Sägemehl gefülltes Phenolharz und Nylon wurden auf ihre Zug-Stoß-Festigkeiten geprüft. Die beiden ersten Kunststoffe verhalten sich wie das früher geprüfte Methylmethacrylat, d. h. sie zeigen zwei kritische Geschwindigkeiten. Nylon zeigt ebenfalls zwei kritische Geschwindigkeiten, die sich jedoch von den früheren darin unterscheiden, daß die Bruchenergien statt eines Abfalles dort ein scharfes Maximum aufweisen. Wie erwartet, besitzt das Phenolharz keine kritischen Geschwindigkeiten. Weichmachereinflüsse wurden untersucht, und es wurde gefunden, daß mit steigendem Weichmachergehalt die Bruchenergie erhöht wird und die kritischen Geschwindigkeiten nach höheren Werten verschoben werden.

22 A: *An Investigation of the Torsional Properties of Plastics*, by E. B. Sharp and Bryce Maxwell. – Das Verhalten von Celluloseacetat, Celluloseacetat-butyrat, Polystyrol, Methylmethacrylat und mit Sägemehl gefülltem Phenolharz wurde bei Torsionsbeanspruchung untersucht. Für diese Materialien wurden die elastischen Konstanten und die Poissonsche Zahl bestimmt. Die Daten wurden miteinander durch eine theoretische Beziehung verknüpft.

11 B: *The Rheological Properties of Polystyrene below 80°C*, by Bryce Maxwell and L. F. Rahm. – Die rheologischen Eigenschaften von Polystyrol unterhalb 80°C wurden mit Hilfe von Zugrelaxationsversuchen bei verschiedenen Dehnungen und Temperaturen und von Fließversuchen unter ver-

schiedenen Belastungen und Temperaturen ermittelt. Es wurde gefunden, daß zwei Mechanismen für das Verhalten unter diesen Bedingungen verantwortlich sind. Der eine ist das Gleiten von Kettensegmenten, der andere die Rißbildung. Es wurde gefunden, daß Risse erst auftreten, wenn eine bestimmte kritische Dehnung erreicht ist. Diese kritische Dehnung ist temperaturunabhängig, wird aber von organischen Lösungsmitteln beeinflußt.

18 D: *Mechanical Properties of Oriented Polystyrene*, by Bryce Maxwell. – Durch Erhitzen kann Polystyrol in einen gummiartigen Zustand übergeführt werden, in welchem es sich recken läßt. Auf diese Weise orientierte Polystyrolproben wurden auf ihre Zug-Dehnungs-Eigenschaften und ihr Relaxationsverhalten geprüft. Hierbei wurden zwei Materialtypen unterschieden: ein fester, aber spröder und ein weicher, der wie Polyäthylen kaltgereckt werden kann. Es wurde gefunden, daß die Abkühlgeschwindigkeit nach der Reckung der ausschlaggebende Faktor ist, der bestimmt, welcher Typus entsteht.

12 B: *Crazing of Polystyrene Films*, by J. R. McLoughlin. – Polystyrolfilme wurden gegossen und in Streifen geschnitten. Das Verhalten dieser Streifen unter Zugbeanspruchung wurde in verschiedenen gasförmigen Medien und unter Vakuum geprüft. Es wurde dabei gezeigt, daß eine Wärmevorbehandlung an der Luft die Neigung der Rißbildung erniedrigt, eine solche im Vakuum sie erhöht.

14 B: *Factors Affecting the Crazing of Polystyrene*, by Bryce Maxwell and L. F. Rahm. – Der Einfluß der Orientierung auf die kritische Spannung, die Reversibilität der Rißbildung und der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rißbildung von Polystyrol wurde untersucht. Es wurde gefunden, daß die kritische Spannung proportional mit dem Orientierungsgrad in der Zugrichtung erhöht wird. Ferner wurde festgestellt, daß Sprünge einen Teil ihrer ursprünglichen Festigkeit wieder erlangen, wenn das Material auf 82 °C oder mehr erwärmt wird. Organische Lösungsmittel erniedrigen infolge ihrer Weichmacherwirkung die kritische Spannung.

27 A: *An Investigation of the Flow Behaviour of Polyethylene*, by R. F. Westover and Bryce Maxwell. – Polyäthylen ziemlich tiefen Molekulargewichts wurde durch eine speziell konstruierte Strangpresse bei Drucken bis zu 1400 kg/cm² gepreßt. Der Einfluß der Temperatur, des Druckes und des Rohrdurchmessers auf die Fließgeschwindigkeit des Polyäthylens wurde zusammen mit ihrer Beziehung zur Viskosität des Polyäthylens untersucht. Die Beziehung Fließgeschwindigkeit zum Durchmesser des kalten fertigen Polyäthylenstabes wird behandelt, und es wird versucht, Einblick in die Turbulenzerscheinungen bei plastischen Massen zu gewinnen.

26 B: *Arc Resistance: Tracking Processes in Thermosetting Insulating Materials*, by Murray Olyphant jun. – Es wurden Untersuchungen über die Bildung von Kriechstromwegen unter der Einwirkung von Lichtbogen auf isolierendem Material durchgeführt. Es wurde gezeigt, daß die Ausbildung von Kriechströmen ein progressiver Prozeß ist. Die Faktoren, welche die Entstehung von Kriechströmen erleichtern oder verhindern, sind bestimmend für die Lichtbogenfestigkeit, und es wurde gezeigt, daß diese Faktoren mehrere komplexe Effekte bei der Zersetzung der Isolation enthalten.

28 A: *Arc Resistance: Effect of Testing Conditions on Tracking Properties of Thermosetting Insulating Materials*, by Murray Olyphant jun. – Durch Lichtbogenbeständigkeitsversuche wurde gefunden, daß in Inertgasen Kriechströme weniger leicht auftreten als in Luft, während 5 % Chlor die Kriechstrombildung unterstützt. Die Lichtbogenbeständigkeit sinkt mit steigender Prüftemperatur und hängt ferner von der Elektrodenanordnung und den Stromwerten des Lichtbogens ab. Die elektrische Leistung am Lichtbogen, unterhalb welcher keine Kriechströme auftreten, scheint das beste Kriterium zu sein, was mit theoretischen Berechnungen übereinstimmt.

13 C: *Dielectric Measurement Methods for Solids at Microwave Frequencies*, by W. H. Surber jun. and G. E. Crouch jun. – Eine Methode zur experimentellen Messung von Dielektrizitätskonstanten fester Körper ist beschrieben und eine Analyse des Effektes einiger Apparateverluste beigefügt. Die Dielektrizitätskonstanten einer Reihe von Kunststoffen wurden bei 24000 Megahertz gemessen.

15 A: *An Empirical Minimum Dielectric Loss Relationship*, by G. E. Crouch jun. – Ein Ausdruck für die komplexe Dielektrizitätskonstante fester, nichtpolarer Materialien wird entwickelt. Die Resultate stehen in Übereinstimmung mit den Betrachtungen Fröhlichs. Eine Beziehung des minimalen dielektrischen Verlustes wird entwickelt für ein hypothetisches festes Material, und von dieser aus werden Verallgemeinerungen für bekannte Materialien skizziert.

15 B: *Dielectric Properties of Binary Liquid Mixtures*, by Robert S. Mallouk and N. Vasileff. – Komplexe Lösungsmittelgemische, deren Polarisation bei allen Konzentrationen konstant scheint, wurden in Alkohol-Äther-Mischungen gefunden. Die Lösungen können jederzeit als Mischungen zweier Komplexe oder eines Bestandteils mit einem Komplex betrachtet werden. Das Clausius-Mosotti-Feld ist verwendbar, und die Lösungen gehorchen dem Gesetz von Lichtenecker und Rother. Die graphische Darstellung log ε gegen Volumprozent Alkohol ist eine gebrochene Gerade. Gleiches gilt für die Darstellung des Logarithmus des Verlustfaktors gegen die Dielektrizitätskonstante. Die Knickpunkte liegen stets bei ganzzahligen Molverhältnissen Alkohol-Äther.

31 B: *Measurements of the Dielectric Properties of Solid Polymeric Materials in the Frequency Range 35000–40000 Megacycles*, by Donald A. Yamada and Richard N. Work. – Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, feste dielektrische Materialien mit kleinen und mittleren Verlustfaktoren bei 35000–39700 Megahertz auszumessen. Fehlerquellen und Genauigkeit werden untersucht und besprochen. Die gemessenen E'- und E''-Werte für zehn polymere Isoliermaterialien und für zwei Glas-Glimmer-Kombinationen werden angegeben.

17 A: *Formation of Low Molecular Weight Polymers using Chain Transfer Agents (Theory)*, by R. C. Fettes, A. V. Tobolsky, D. H. Johnson. – Es wurden Gleichungen aufgestellt, welche die Beziehungen zwischen Durchschnittsmolekulargewicht (als Zahlen- und Massenmittel), Prozentumsatz und Kettenübertragungskonstante beschreiben.

22 B: *Monoradical and Diradical Polymerisation of Styrene*, by D. H. Johnson and A. V. Tobolsky. – Beziehungen zwischen dem reziproken Durchschnittspolymerisationsgrad und der Polymersationsgeschwindigkeit wurden für die Mono- und die Diradikalkatalyse aufgestellt unter Berücksichtigung der Kettenübertragungs- und Kettenabbruchreaktionen. Die Gleichungen wurden mit Messungen an Styrolpolymerisationen mit verschiedenen Katalysatoren verglichen. Die Kettenübertragungskonstanten und die Wirksamkeiten der Katalysatoren wurden errechnet. Der Kettenabbruch geschieht hauptsächlich durch Radikalkombinationen. Bei der Photopolymerisation wachsen die Ketten nur in einer Richtung.

12 A: *Determination of the Cure of Molded Plastics*, by J. N. McDonald, H. B. Robinson and L. F. Rahm. – Die Wärmebehandlung von härtbaren Kunstmassen wurde von verschiedenen Standpunkten aus untersucht. Untersuchungen durch Nachbehandlung geben keinen direkten Aufschluß, obwohl sie Verbesserungsmöglichkeiten der Eigenschaften zeigen können. Ultraschallmessungen sind prinzipiell in Betracht zu ziehen, sind aber zu wenig empfindlich und zu umständlich. Biegungsmessungen zeigen, daß leicht ausführbare mechanische Messungen ein Maß für die Wärmebehandlung geben können. Eine Ausnahme machen nur Bestandteile, die zu lange bei relativen Feuchtigkeiten über 80 % gelagert wurden.

14 D: *Castor Oil Polyurethanes and Applications as Potting Compounds*, by B. H. Carr jun. and N. Vasileff. – Verschiedene neue mit Ricinusöl modifizierte Polyurethane wurden

hergestellt und geprüft. Sie zeigen gute elastische, elektrische und physikalische Eigenschaften und gute Stoßdämpfung. Diese Harze können in Form sehr weicher bis sehr harter Massen erhalten werden. Im allgemeinen dürften sie eine vernetzte Struktur besitzen. Ihre Anwendung geschieht durch Gießen. Auf Basis dieser Polyurethane wurden mit Erfolg Einbettungsmittel für Transformatoren hergestellt, welche den Normen entsprechen.

21 B: *Castor Oil-Tolylene Diisocyanate Polyurethane as Impregnating, Encapsulating and Potting Compound,* by V. Chiola, S. Bonotto, G. Cassias and N. Vasileff. – Eine Methode wurde entwickelt, um blasenfreie Ricinusöl-Tolylendiisocyanat-Polyurethane zu erhalten, die darin besteht, daß man die Bestandteile einer Vorreaktion unterwirft. Das Harz wurde mit Erfolg zum Imprägnieren und Einbetten von Transformern verwendet. Gegossene Proben wurden auf ihre elektrischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften geprüft. Das Harz scheint für Anwendungen in Niederfrequenzgebiet geeignet zu sein.

21 C: *The Effect of Molecular Structure on the Properties of Polyurethanes,* by George R. Smoluk. – Es wurde eine homologe Reihe von Polyurethanen hergestellt aus *m*-Tolylendiisocyanat und geradkettigen Glykolen mit 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 und 10 Methylengruppen. Alle Harze wurden mit 60 % Sägemehl gefüllt und auf gleiche Weise verarbeitet. Von allen Produkten wurden Zug-, Biege-, Druck- und Schlagfestigkeit sowie Härte, Wärmebeständigkeit, Lichtbogenbeständigkeit, Dielektrizitätskonstante und Verlustfaktor bestimmt. Die gemessenen Werte scheinen konstitutiv bedingt zu sein. Der Füllstoff scheint keinen Einfluß auf den Verlauf der Eigenschaften zu haben.

26 C: *Castor-Oil-m-Tolylene Diisocyanate Polyurethane Resins and Related Modifications as Potting Compounds,* by G. Cassias, R. E. Christensen and D. S. Trifan. – Einige Polyurethane auf *m*-Tolylendiisocyanatbasis wurden hergestellt unter Verwendung von Ricinusöl und mit verschiedenen Glykolen und Weichmachern modifizierten Ricinusölen. Die physikalischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften sowie die optimalen Härtungsbedingungen wurden bestimmt. Einige mit der Wärmebeständigkeit dieser Harze zusammenhängende Faktoren wurden bestimmt. Hochtemperaturtransformatoren wurden in diese Harze eingebettet und bestanden Eintauchproben bei 125 °C während 1000 Stunden.

31 A: *Plasticized Modifications of Dipropylene Glycol-Castor Oil-m-Tolylene Diisocyanate Polyurethane as Potting Resins,* by R. E. Christensen and D. S. Trifan. – Es wurden Weichmacher im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit in Ricinusöl-*m*-Tolylendiisocyanatpolyurethan, das mit 16,7 % Dipropylenglykol modifiziert war, untersucht. Das Ziel der Untersuchung war, die Viskosität zu erniedrigen unter gleichzeitiger Verbesserung der mechanischen und Beibehaltung der guten elektrischen Eigenschaften. Eine Kombination mit 10 % Dioktylsebazat war die beste und wurde auf Wärmebeständigkeit, Viskositätserhöhung während des Härtens, Härtungsbedingungen u. a. geprüft und bewies ihre Vorteile. Darin eingebettete Transformatoren bestanden die Salzwasserprüfung.

14 C: *Low Loss, Arc-Resistant, Paper Laminates,* by Robert Lurie and N. Vasileff. – Ein Harz für Schichtstoffe auf Papierbasis, das den Normen entspricht, wurde durch Modifikation von Melamin-Formaldehyd-Harzen mit Hexamethylendiamin hergestellt. Der Effekt der Modifikation auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften wird besprochen.

13 A: *Low Loss, Arc-Resistant, Paper Laminates,* by A. L. Alesi, P. J. Boeke and N. Vasileff. – Durch Modifikation eines Melamin-Formaldehydharzes mit Dibutoxydiaminosilan konnten die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der damit hergestellten Papierschichtstoffe verbessert werden, ohne die Lichtbogenbeständigkeit zu verschlechtern. Die mit diesem Harz hergestellten Schichtstoffe entsprechen den Normen.

16 B: *Guanamine-Formaldehyde Resins and Laminates,* by P. J. Boeke, J. Willoch and N. Vasileff. – Es sollten lichtbogenbeständige, verlustarme, isolierende und wärmehärtende Harze entwickelt werden, welche Schichtstoffen eine gute Durchschlagsfestigkeit verleihen würden. Eine Reihe von Guanaminen wurde hergestellt und mit Formaldehyd kondensiert. Die so erhaltenen Harze wurden auf ihre elektrischen Eigenschaften geprüft und mit Melaminharzen verglichen. Phenylacetoguanamin gab vielversprechende Lichtbogenfestigkeits-, Verlustfaktor- und Sprödigkeitswerte. Zusätze von Di-t-butoxysilandiol verbesserten die Durchschlagsfestigkeit. Durch Modifikation dieses Harzes mit 3 % Di-t-butoxysilandiol konnten Schichtpreßstoffe erhalten werden, die den Normen JAN-P-13/LTS-E-5 entsprechen und eine Lichtbogenbeständigkeit von 110 sec aufweisen.

18 F: *Low Loss, High Arc Resistance Guanamine Molding Compounds,* by J. Willoch and N. Vasileff. – Mit 3 % Di-t-butoxysilandiol modifizierte Phenylacetguanaminharze, die mit Glimmer oder «Celite» gefüllt waren, entsprachen den dielektrischen Normeigenschaften. Erfolgreich waren ebenso Versuche mit dem gleichen modifizierten Harz, das aber mit gemahlenen Glasfasern gefüllt war, welche mit Di-t-butoxysilandiol grundiert waren.

18 B: *Low K, Low Loss, High Arc Resistance Silicone Molding Compound,* by T. Zawadzki and N. Vasileff. – Ein Material mit kleiner Dielektrizitätskonstante, geringem Verlustfaktor und guter Lichtbogenbeständigkeit wurde hergestellt durch Füllen eines handelsüblichen Silikonharzes mit Kieselgur und unter Verwendung eines neuen Katalysators. Obwohl einige mechanische Eigenschaften schlecht sind, besitzt dieses Material eine gute Konstanz der elektrischen Eigenschaften, auch bei hohen Feuchtigkeiten.

18 C: *Improved Glass Cloth Arc Resistant Laminates,* by A. L. Alesi, P. J. Boeke and N. Vasileff. – Durch Auslaugen oder Grundieren des Glasgewebes oder durch Verwendung eines Quarzfasergewebes sollten die elektrischen Eigenschaften von Glasgewebe-Melaminschichtstoffen stabilisiert werden. Auslaugen des Glasgewebes und Verwendung von Quarzfasern waren erfolglos. Durch Grundieren des Glasgewebes mit Di-t-butoxysilandiol konnten die elektrischen Eigenschaften genügend verbessert werden. Eine weitere Verbesserung konnte erreicht werden, wenn zusätzlich zur Grundierung des Glasgewebes auch noch das Melaminharz mit dem Di-t-butoxysilandiol versetzt wurde.

18 E: *Amines as Silicone Catalysts,* by N. Vasileff. – Eine Anzahl Amine wurde auf ihre katalytische Wirkung gegenüber handelsüblichen Silikonharzen untersucht. Es wurde gefunden, daß Amine allgemein stark katalytische Eigenschaften besitzen, die in einzelnen Fällen so stark sind, daß sie modifiziert werden müssen. Der Fall des Äthylendiamins, das mit Acetaldehyd modifiziert wurde, wird besprochen.

23 A: *An Investigation of the Properties of Polysulfone Resins,* by E. B. Sharp and Bryce Maxwell. – Es wurde eine Reihe von Polysulfonen mit verschieden langen Seitenketten auf ihre mechanischen und elektrischen Eigenschaften geprüft. Es wurde gezeigt, daß es je nach Wahl der Ausgangsmaterialien möglich ist, mehr oder minder starre Produkte zu erhalten. Es konnten Polysulfone hergestellt werden mit ähnlichen Eigenschaften wie Polystyrol, abgesehen von ein wenig höheren dielektrischen Verlusten, dafür besserer Beständigkeit gegen Rißbildungen.

11 A: *The Preparation and Vulcanization of Liquid Polyisoprene,* by Y. Conwell, G. P. Roeser and A. V. Tobolsky. – Polyisoprene mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 300–1200 (Zahlenmittel), welche bei Zimmertemperatur flüssig sind, wurden durch Zuhilfenahme von Kettenübertragungsagenzien, wie Dodecylmercaptan, hergestellt. Die Struktur und die physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen wurden untersucht. Diese Produkte wurden zu gummiartigen Massen vulkanisiert.

15 C: *The Fractionation of Liquid Polyisoprene Polymers*, by Y. Conwell and A. V. Tobolsky. – Die Fraktionierung bestimmter Proben flüssiger Polyisoprene nach der Methode der fraktionierten Lösung unter Verwendung von Benzol-Methanol-Gemischen wird beschrieben und besprochen. Die erhaltenen Verteilungskurven zeigen, daß die flüssigen Polymere nicht einfach Hochpolymere darstellen, die mit sehr niedermolekularem Polymerem weichgemacht sind. Molekulardestillation einiger Proben flüssiger Polyisoprene zeigten, daß flüchtige Bestandteile vorhanden sind, deren Menge mit steigendem Molekulargewicht der Probe kleiner wird.

26 A: *An Evaluation of the Properties of some Hydropol Resins*, by Robert E. Monica and Bryce Maxwell. – Eine Reihe hydrierter Polybutadiene verschiedener Molekulargewichte und Ungesättigkeitsgrade wurde auf ihre mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften und ihre Verarbeitbarkeit geprüft. Diese Harze scheinen brauchbare, verlustarme Dielektrizitätsmedien zu ergeben mit guter Geschmeidigkeit bei tiefen Temperaturen. Der Ungesättigkeitsgrad hat wenig Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften. Mit abnehmendem Ungesättigkeitsgrad nimmt die Steifheit und Festigkeit zu.

21 A: *Studies in the Field of Phthalocyanines*, by J. Willoch, T. Zawadski and N. Vasileff. – Auf Grund theoretischer Überlegungen über die Beziehung der Dielektrizitätskonstante und des elektrischen Verlustfaktors einerseits und der räumlichen Anordnung von Atomen im Molekül andererseits wurde angenommen, daß es Phtalocyanine geben müsse, die eine hohe Dielektrizitätskonstante und einen geringen Verlustfaktor haben. Solche Phtalocyanine konnten aber nicht gefunden werden. Es wurde daraufhin versucht, nach drei verschiedenen Methoden Polyphtalocyanine herzustellen. Es gelang jedoch nie, Phtalocyanine von höherem Molekulargewicht zu gewinnen.

30 A: *The Synthesis of Methyl-substituted Fluoranthenes*, by D. S. Trifan, J. P. Germot and S. Bonotto. – Es werden die Synthesen und Konstitutionsbeweise der folgenden Substanzen angegeben: *dl*-cis-1,4-Dimethylfluoranthen, *dl*-cis-1,4-Dimethyl-2,3-dihydrofluoranthen. Die entsprechenden trans-Isomeren sowie die verwandten 1,4-Dihydro- und 1,2,3,4-Tetrahydrofluoranthene und verschiedene Bromderivate wurden ebenfalls hergestellt. Anlagerung von Natrium in 1,4-Stellung, welche zu 1,4-Dialkylderivaten führt, wurde sichergestellt. Durch quantitative Hydrierung, Bromierung, Dehydrierung sowie durch UV- und IR-Spektren wurden Strukturfragen geklärt.

13 B: *Ferromagnetic Resonance in Iron Oxides*, by G. E. Crouch jun. and C. H. Willis. – Die natürliche ferromagnetische Resonanz in Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 wird unter spezieller Berücksichtigung der breiten Resonanzgegend und der merklich unter 1 liegenden Permeabilität besprochen. Werte für die innere anisotrope Magnetfeldintensität von Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 wurden berechnet. Es wird gezeigt, daß der Absorptionsmechanismus nicht durch einen idealisierten gedämpften Oszillator oder durch einen Gausssschen Absorptionsmechanismus dargestellt werden kann. Eine Erklärung wird vorgelegt.

Außer den vorerwähnten Berichten sind noch eine Reihe weiterer Rapporte vorhanden, die hauptsächlich Sitzungs- und Diskussionsberichte enthalten. Diese Berichte sind unter der Bezeichnung «Signal Corps Project Reports No. 1–10» registriert.

Chronique Chronik Cronaca

Sommertagung 1954 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. Diese fand im Rahmen der 134. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft vom 25. bis 27. September in Altdorf (Uri) statt. Autoreferate s. S. 259.

Prof. Dr. W. D. Treadwell, Dozent für Anorganische und Analytische Chemie an der ETH, tritt auf Ende des Wintersemesters 1954/55 altershalber zurück.

An der ETH haben sich auf Beginn des Wintersemesters 1954/55 habilitiert: Dr. E. Heilbronner für Elektronentheorie organischer Verbindungen und Dr. N. Ibl für ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie, besonders Elektrochemie.

Prof. Dr. John Eggert, Inhaber des Lehrstuhles für Photographie an der ETH Zürich, ist von der «Photographic Society of America» durch Ernennung zum «Honorary Fellow» ausgezeichnet worden.

Dr. H. Schinz, Organisch-chemisches Institut der ETH, wurde am 126. National Meeting der «American Chemical Society» in Anerkennung seiner Arbeiten auf dem Gebiete der ätherischen Öle mit dem *Fritzsche-Preis* ausgezeichnet.

Dr. R. Bertschinger, Privatdozent für Gießerei- und Metallkunde an der ETH, ist am 29. September 1954 im Alter von 67 Jahren gestorben.

Eduard Geistlich, der initiative Industrielle und Seniorchef der Firma Ed. Geistlich Söhne AG. für chemische Industrie in Wolhusen (Luzern), ist im Alter von 73 Jahren gestorben.

Communications Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Comunicazioni

Schweizerisches Chemiker-Register

Die zuständige Standeskommission der Schweizerischen Chemiker-Kammer hat die Eintragung folgender Bewerber in das Schweizerische Chemiker-Register beschlossen:

Verzeichnis der Hochschul-Chemiker
und ihnen gleichgestellter
Chemiker

Dr. Hans Ammann, P.-D. ETH, 11, chemin St-Marc, Fribourg
Jon Biert, dipl. Ing.-Chem., obere Bahnhofstraße 7, Baden

Diese Eintragungen treten in Rechtskraft, sofern nicht binnen dreißig Tagen nach Vorliegen der Publikation eine begründete schriftliche Einsprache bei der Geschäftsstelle erfolgt.

Ionenaustauscher-Tagung in Lausanne

Die Redaktion der Chimia beabsichtigt, die Vorträge der mit großem Erfolg durchgeführten Veranstaltung vom 30. Oktober 1954 *in extenso* zum Abdruck zu bringen.

Neue Mitglieder

Bührer Gérard, dipl. Ing.-Chem., Sahlistraße 21, Bern
Fazan René, dipl. Ing.-Chem., La Conversion/Lutry VD
Meier Alfred, dipl. Chem., Papierfabrik, Biberist
Morand Claude, dipl. Ing.-Chem., Asylstraße 13, Zürich 7/32

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

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung in Altdorf

25./26. September 1954

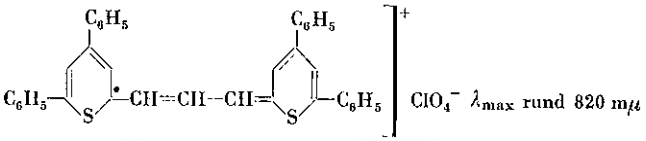
J. Solms (Zürich), *Kontinuierliche Papierchromatographie*

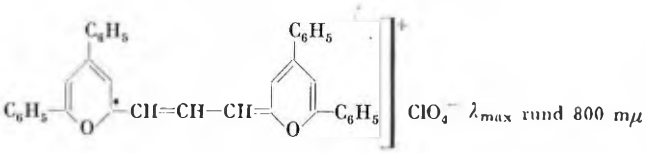
Ein Papierchromatogramm kann kontinuierlich gestaltet werden, indem der festen Phase, also dem Papier, während dem Trennvorgang eine zusätzliche Bewegung, und zwar senkrecht zum Elutionsstrom, verliehen wird.

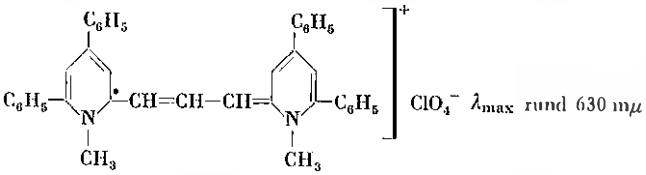
Dazu wird das Filtrierpapier vorteilhaft hohlzylinderförmig angeordnet und in einen kreisförmigen Lösungsmitteltrog eingehängt. Es wird am unteren Ende mit Abtropfzacken versehen und mit einem geeigneten Lösungsmittel durchströmt. Der Papierhohlzylinder wird nun mit konstanter Geschwindigkeit um seine Achse gedreht und an einem fixierten Zulauf kontinuierlich mit einer Mehrstofflösung beladen. Die aufgetragenen Stoffkomponenten werden nun in zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen bewegt: Sie werden in waagrechter Richtung zusammen mit der festen Phase alle mit gleicher Geschwindigkeit transportiert; sie werden in senkrechter Richtung zusammen mit dem Lösungsmittel mit verschiedener Geschwindigkeit, und zwar nach Maßgabe ihres R_f-Wertes, wandern. Daraus resultiert für jede Komponente eine individuelle, scheinbar geneigte Bahn, deren Neigung, neben der Umdrehungsgeschwindigkeit des Hohlzylinders, eine Funktion des R_f-Wertes ist. Die getrennten Komponenten werden an den Abtropfzacken in fixierten Auffanggläsern abgefangen. Für jeden Trennprozeß können die günstigste Papiersorte und die Längenmaße des Papiers ausgewählt werden. Das Verfahren gestattet jeden bekannten papierchromatographischen Trennungsvorgang kontinuierlich und mit vervielfachter Kapazität auszuführen. Autoreferat

R. Wizinger (Basel), *Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bei Methinfarbstoffen*

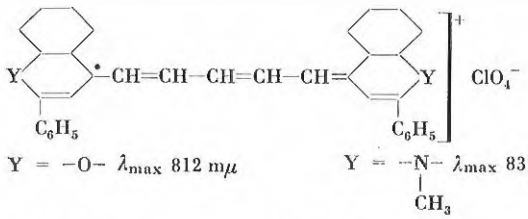
Symmetrische Thiopyrylo- und Pyrylocyanine (s. Chimia 7, 92/3, 1953) mit 2,2′-ständiger Methinkette absorbieren bei längeren Wellen als die analogen Pyridinocyanine, z. B.:

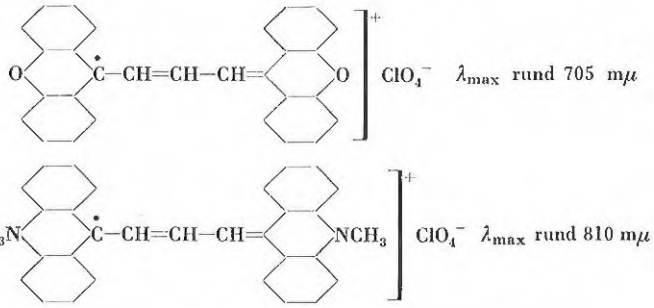






Dagegen liegt bei den symmetrischen Cyaninen mit 4,4′-ständiger Methinkette das Absorptionsmaximum bei den Pyridinocyaninen bei längeren Wellen als bei den Pyrylo- und Thiopyrylocyaninen, z. B.:





Die angegliederten Arylreste (eventuell mit Auxochrom) haben einen starken Einfluß auf den Betrag des bathochromen Effektes.

An Hand einer größeren Zahl von Modellsubstanzen, insbesondere aus der Reihe der 2,4,6-Triaryl-thiopyrylium-, -pyrylium- und -pyridiniumsalze, wird eine theoretische Deutung für dieses Verhalten zur Diskussion gestellt und auf den Zusammenhang mit der Inversion der Auxochrome hingewiesen.

Autoreferat

F. Begemann, W. Buser, H. R. von Gunten und F. G. Houtermans (Bern), *Bestimmung extremer Th/U-Verhältnisse durch Aktivitätsvergleich radioaktiver Bleiisotopen*

Für radioaktive Altersbestimmungen an U- und Th-Mineralien, insbesondere an solchen, die gewöhnliches Pb als akzessorisches Pb enthalten, ist es von großer Bedeutung, das Th/U-Verhältnis mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen. Die Korrektur für akzessorisches Pb läßt sich nämlich aus dem Isotopengehalt an ^{204}Pb, das auch im gewöhnlichen Pb nur zu etwa 1,5 % vorhanden ist, nur mit begrenzter Genauigkeit durchführen. Es ist daher erwünscht, das Isotop ^{208}Pb zur Korrektur für akzessorisches Pb mit heranzuziehen. Hiefür ist es aber erforderlich, auch extrem kleine Th-Gehalte von U-Mineralien mit hinreichender Genauigkeit bestimmen zu können, da von der gemessenen Isotopenhäufigkeit des ^{208}Pb die radioaktiv gebildete Menge an ThD abzuziehen ist. Die verbleibende Menge an ^{208}Pb kann dann dem akzessorischen Pb zugeschrieben werden. Damit ergibt sich gleichzeitig aus der Isotopenanalyse der Wert ^{208}Pb/^{204}Pb für das akzessorische Pb, das dem U-Mineral beigemischt ist. Hiedurch kann auch bei hohen Beimengungen an akzessorischem Pb meist durch Vergleich mit den Isotopenhäufigkeiten gewöhnlicher Pb-Sorten geologisch verwandter Bildungen eine Auswahl getroffen werden, welche Isotopenzusammensetzung des akzessorischen Pb für die Korrektur zu verwenden ist. Der Gehalt an akzessorischem Pb läßt sich mittels des ^{208}Pb mit viel höherer Genauigkeit bestimmen, als das durch Korrektur mit ^{204}Pb allein möglich ist. Entsprechende Verhältnisse gelten auch für Th-Mineralien, die zur Altersbestimmung benutzt werden sollen. Nur wird hier der Gehalt an ^{206}Pb und ^{207}Pb durch Bestimmung des Anteils an RaG und AcG korrigiert, wozu gleichfalls eine genaue Messung des Verhältnisses Th/U erforderlich ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Messung des Th/U-Verhältnisses die schon früher von dem einen von uns[1] vorgeschlagene und gelegentlich angewandte ThB/RaD-Methode [2,3] benutzt. Diese Methode besteht in einer Analyse der zeitlichen Abfallskurve der Aktivität der Pb-Fraktion der Mineralösung. Hiefür ist es keineswegs erforderlich, das Pb vollständig zu extrahieren, da der relative Anteil des extrahierten ThB und RaD wegen der Isotopie dieser Nuklide der gleiche ist. Für die Messung wurden mit Vorteil Becherzählrohre verwendet, die mit Hilfe von Standardlösungen für RaD und ThB geeicht wurden. Nach dem anfänglichen Abfall des RaB und seiner kurzlebigen Folgeprodukte, der nach einigen Stunden abgeschlossen ist, wird die Aktivität während eines Zeitraumes von etwa 3–48 Stunden praktisch allein durch ThB + C + C″ bestimmt, da bei einer Durchführung des Dithizonverfahrens die Bi-Isotopen zurückbleiben und der Anstieg des RaE nur mit 5 Tagen Halbwertszeit erfolgt. Im Fall extrem niedriger Verhältnisse (Th/U $< 10^{-3}$) wurde der zu messenden Lösung inaktives Pb zugesetzt und zunächst eine erste Pb-Extraktion durchgeführt, deren Sättigungsaktivität an RaE nach der RaD-Methode den Urangehalt der Lösung mit einer Genauigkeit von etwa 1 % zu bestimmen gestattet. Für Vollständigkeit der Extraktion kann durch gravimetrische Bestimmung des extrahierten Pb-Gehaltes korrigiert werden. Eine zweite Extraktion aus der gleichen Mutterlösung, ebenfalls nach Zusatz von gewöhnlichem Blei, erlaubt dann, da ThB, nicht aber RaD, praktisch vollständig nachgebildet wurde, eine sehr genaue Bestimmung des ThB-Gehaltes der Mineralösung, wobei der störende RaE-Anstieg bei der Messung auf das Verhältnis 0,5 Tage zu 30 Jahren reduziert wird. Die Methode wurde experimentell an Aliquotlösungen erprobt, und es wurde gezeigt, daß unter Verwendung von etwa 1 g Uran in der Ausgangslösung noch ein Gehalt von Th/U von 10^{-7} nachweisbar war. An einer Probe von Joachimsthaler Pechblende konnte gezeigt werden, daß in dieser das Verhältnis Th/U $< 2 \cdot 10^{-4}$ ist. Eine Messung des Th/U-Verhältnisses an einem Yttrocrasit (Katanga) zeigte, daß die Methode auch bei großem Th-Gehalt gut brauchbar ist und mit einfachen Mitteln höhere Genauigkeit erzielen läßt als durch eine umfangreiche quantitative Analyse auf Th und U. Noch einfacher gestaltet sich die Messung extrem großer Th/U-Verhältnisse, da hier nur der Sättigungswert der RaE-Aktivität im Vergleich zur anfänglichen ThB-Aktivität gemessen zu werden braucht, wobei auch hier durch Änderung der Konzentrationsverhältnisse extrem hohe Werte erreicht werden können; doch scheinen in der Natur keine Erze mit Th/U-Verhältnissen > 250 vorzukommen. Selbstverständlich ist die Methode in der hier gegebenen Form nur für U- und Th-haltige Mineralien anwendbar, bei denen vollständiges Gleichgewicht ihrer Elemente mit ihren Folgeprodukten vorausgesetzt werden kann.

[1] F. G. Houtermans, Sitzungsber. Heidelberger Akad. Wiss. *1951*, 123
[2] H. v. Buttlar, Diss. Universität Göttingen 1952.
[3] H. J. Wendt, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1952.

Autoreferat

W. Buser, W. Feitknecht und P. Graf (Bern), *Ionenaustauschreaktionen in anorganischen Festkörperverbindungen*

Wenn man feste Verbindungen der Neutronenbestrahlung aussetzt, wird ein großer Teil der reagierenden Atome aus dem Atom- oder Gitterverband herausgeworfen. Diese als Szilard-Chalmers-Effekt bekannte Erscheinung wird viel zur Anreicherung radioaktiver Atomarten benützt. Wie kürzlich gezeigt wurde[1], geben anorganische Festkörperverbindungen mit Ionenaustauscheigenschaften besonders günstige Resultate, sowohl in bezug auf den Anreicherungseffekt wie auch in bezug auf die Ausbeute. Die Beziehungen des Szilard-Chalmers-Effektes mit dem Ionenaustauschvermögen und damit mit der Struktur dieser Verbindungen gaben den Anlaß, den Ionenaustausch näher zu untersuchen. Im speziellen wird über einige Ergebnisse an Manganiten und Mangandioxyden berichtet.

Es ist schon lange bekannt[2], daß in den allgemein mit dem Sammelnamen «Braunstein» bezeichneten höhern Manganoxyden das stets eingebaute 2-wertige Mangan durch andere Kationen ersetzt werden kann. Das wird z. B. bei der titrimetrischen Mn-Bestimmung nach Volhard bei Gegenwart von ZnO ausgenützt. Auf den permutoiden Charakter der Manganite hat besonders Jordan[3] hingewiesen. Auch der Isotopenaustausch an Mn-Oxyden ist in den letzten Jahren verschiedentlich untersucht worden. Es ist aber bisher nicht gelungen, zwischen den Austauscheigenschaften, der chemischen Konstitution und der Struktur der Verbindungen einfache Zusammenhänge aufzufinden.

Um die Verhältnisse möglichst eindeutig zu gestalten, wurde bei der Präparation der untersuchten Verbindungen darauf geachtet, einheitliche, chemisch und strukturell definierte Präparate herzustellen. Austauschversuche von gelösten und radioaktiv markierten Mn(II)-Ionen mit Aufschlämmungen von α-MnO_2, β-MnO_2 und Manganiten zeigten den Zusammenhang zwischen dem Austauschvermögen und der Struktur. Das kompakte Kristallgitter des β-MnO_2 schließt eine Ionenwanderung ins Kristallinnere aus. Es findet nur ein geringer oberflächlicher Austausch statt. Demgegenüber besitzen α-MnO_2 und die untersuchten Manganite von Wadsley und Graf[4] ein stark ausgeprägtes Austauschvermögen. α-MnO_2 besitzt eine lockere Struktur, die von Kanälen durchsetzt ist, in denen offensichtlich leicht bewegliche Kationen sitzen. Die Manganite weisen ein Doppelschichtengitter auf mit ungeordneten Zwischenschichten, die ebenfalls leicht bewegliche Kationen enthalten. Austauschfähig ist das in der Festkörperverbindung eingebaute Mn(II), während Mn(IV) am Austausch praktisch nicht teilnimmt.

Bei γ-MnO_2-Präparaten mit gleicher Struktur aber mit verschiedenem Ordnungsgrad nahm das Austauschvermögen des Mn(II) mit zunehmenden Ordnungsgrad ab. Durch anodische Abscheidung hergestelltes Oxyd zeigte das größte, bei erhöhter Temperatur rekristallisiertes Oxyd das kleinste Austauschvermögen, während gefälltes Oxyd eine Zwischenstellung einnimmt. Ramsdellit, das als völlig geordnetes γ-MnO_2 aufgefaßt werden kann, ergab ähnlich wie das β-MnO_2 nur noch einen geringen oberflächlichen Austausch. Das Austauschvermögen geht hier parallel mit der Wirksamkeit der Oxyde als Oxydationsmittel oder als Depolarisatoren.

Eine Sonderstellung nehmen die fehlgeordneten Manganomanganite von Feitknecht und Marti[5] ein, die in der Zusammensetzung von $MnO_{1,70}$ bis $MnO_{1,93}$ variieren können (McMurdie[6] bezeichnet die höher oxydierten Produkte als δ-MnO_2). Hier nimmt auch das Mn(IV) am Austausch teil. Bei den Präparaten mit einem Oxydationsgrad über $MnO_{1,9}$ wurde sogar eine 100prozentige Austauschreaktion des Mn(IV) gefunden. Oberflächenmessungen mit Gasadsorption nach der BET-Methode zeigten, daß diese Präparate aus Anhäufungen «zweidimensionaler» Kristallite bestehen, d.h. die Schichtdicke der Kristallite beträgt im Durchschnitt nur zwei bis drei Atomlagen, was die besondere Reaktionsfähigkeit erklärt. Bei den Präparaten mit einem Oxydationsgrad unter $MnO_{1,9}$ ist die Austauschreaktion des Mn(IV) unvollständig. Der austauschende Anteil nimmt mit dem Oxydationsgrad ab. Die Auswertung der Oberflächenmessung ergibt hier in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund Schichtpakete mit einer Dicke von etwa fünf bis zehn Atomlagen.

Autoreferat

[1] W. Buser und P. Graf, Chimia *8*, 95 (1954); W. Buser, P. Graf und U. Imoberstег, Z. Elektrochem. im Druck.
[2] A. D. Wadsley und A. Walkley, Rev. Pure Appl. Chem. *1*, 203 (1951).
[3] P. Jordan, Helv. Chim. Acta *34*, 699, 745 (1951).
[4] A. D. Wadsley, J. Amer. Chem. Soc. *72*, 178 (1950); P. Graf, Diss. Bern 1954.
[5] W. Feitknecht und W. Marti, Helv. Chim. Acta *28*, 149 (1944).
[6] H. F. McMurdie, Trans. Electrochem. Soc. *86*, 313 (1944).

W. Feitknecht und F. Blatter (Bern), *Einschlußverbindungen von Nitrophenolen in Zinkhydroxyd*

Vor einiger Zeit wurde gezeigt[1], daß aromatische organische Säuren mit Hydroxyden zweiwertiger Metalle, insbesondere mit Zinkhydroxyd, Hydroxysalze bilden können, bei denen zwischen Metallhydroxydschichten Schichten mit Salz der organischen Säure eingelagert sind. Diese Verbindungen können den heute viel untersuchten sogenannten «Einschlußverbindungen» zugeordnet werden[2]. Die früheren Versuche wurden durch eine systematische Untersuchung der Verbindungsbildung von Nitrophenolen (*p*-, *m*- und *o*-Nitrophenol und [2,4]- und [2,6]-Dinitrophenol) weitergeführt.

Alle diese Nitrophenole können mit Zinkhydroxyd Verbindungen eingehen. Im einzelnen verhalten sie sich aber individuell recht verschieden. Bei *m*- und *o*- wurde nur je eine, beim p-Nitrophenol zwei und beim (2,4)- und (2,6)-Dinitrophenol je drei Verbindungen festgestellt. Die Zusammensetzung ist ziemlich gleichartig. Bei den *p*-, *m*- und *o*-Nitrophenolen kommt auf zwei Zinkatome je ein Nitrophenol, bei den (2,6)- und den (2,4)-Verbindungen auf drei Zinkatome je ein Nitrophenol.

Diese Verbindungen kristallisieren in dünnen Plättchen, häufig länglichen Sechsecken. Aus den röntgenographischen Untersuchungen (von einigen Verbindungen hat H. Bürki Einkristallaufnahmen für uns hergestellt) ergibt sich, daß alle eine Schichtenstruktur besitzen mit Zinkhydroxydschichten als Gerüstbestandteil.

In acht von den zehn Verbindungen sind die Zinkhydroxydschichten nicht oder nur wenig deformiert, bei der *o*-Nitrophenol- und einer der (2,4)-Verbindungen ist die Deformation der Zinkhydroxydschicht groß. Aus optischen Messungen (vgl. die folgende Mitteilung von W. Hoppe) ergibt sich, daß die Nitrophenolmoleküle senkrecht (eventuell mit geringer Neigung) zu den Zinkhydroxydschichten stehen. Nach röntgenographischem Befund sind sie in der Mehrzahl der Fälle zu parallel orientierten Bändern zusammengelagert. Die Bänder haben einen Abstand von ca. 3,2 Å.

Es konnten mindestens drei verschiedene Arten des Einbaus der Nitrophenole in das Hydroxydgerüst festgestellt werden.

1. Ein Teil der Hydroxylionen der Hydroxydschichten ist ähnlich wie bei Hydroxysalzen mit Einfachschichtenstrukturen durch Phenolationen ersetzt. Aus sterischen Gründen kann einzig *p*-Nitrophenol in dieser Weise eingebaut werden (Formel: $|Zn_2(OH)_3(pN)|$ $c = 11{,}3$ Å, ähnlich $|Cu_2(OH)_3NO_3|$ $c = 6{,}9$ Å).

2. Zwischen die Zinkhydroxydschichten sind Phenolationen sowie Zink- und eventuell auch weitere Hydroxylionen eingelagert, ähnlich wie bei den Hydroxysalzen mit Doppelschichtenstrukturen. Als Beispiel für diese Bauart ist die (2,4)-Verbindung mit einem $c = 16{,}5$ Å anzusehen. Sie kann formuliert werden: $|Zn_2(OH)_4 \langle\cdots\rangle Zn(OH)\,(2,4)|$.

3. Zwischen die Zinkhydroxyschichten sind Nitrophenolmoleküle eingelagert. Beispiel hierfür ist möglicherweise eine (2,4)-Verbindung mit $c = 13{,}7$ mit der Formel $Zn_3(OH)_6 \langle\cdots\rangle$ (2,4).

Verbindungen der Bauart 2 und 3 sind den Einschlußverbindungen zuzuordnen, nicht aber Verbindungen der Bauart 1.

[1] W. Feitknecht und H. Bürki, Chim. *3*, 146 (1949)
[2] Vgl. W. Schlenk jun., Fortschr. chem. Forsch. *2*, 92 (1951).

Autoreferat

W. Hoppe, W. Feitknecht und F. Blatter, *Optische Messungen an Einschlußverbindungen von Nitrophenolen in Zinkhydroxyd*

Die röntgenographische Strukturanalyse der von W. Feitknecht in der vorhergegangenen Mitteilung beschriebenen Einschlußverbindungen ist wegen der großen Anzahl von Atomen in der Elementarzelle mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft, so daß wir versucht haben, die Grundzüge dieser Strukturen zunächst durch mikrospektralanalytische Untersuchungen aufzuklären.

Mono- und Dinitrophenole und die entsprechenden Phenolate zeigen nach früheren Arbeiten[1] mit Ausnahme des *p*-Nitrophenols in Lösung zwei Banden im Quarz-UV, von denen die langwellige Bande bei den Phenolaten bis in das sichtbare Spektralgebiet reicht, wobei es nicht sicher ist, ob die erste Bande der Nitrogruppe oder der langwellig verschobenen ersten Bande des Benzolmoleküls zuzuordnen ist. Nach Untersuchungen von G. Scheibe an Hexamethylbenzolkristallen[1] ist die Benzolmolekülabsorption anisotrop: Absorption tritt stark auf, wenn der elektrische Lichtvektor parallel zu den Molekülebenen schwingt.

UV-Untersuchungen an Einkristallen von Einschlußverbindungen von Nitrophenolen ergeben nun eine zum Teil sehr große Anisotropie der beiden Hauptbanden (die in der Lage ungefähr den entsprechenden Phenolationbanden entsprechen), so daß unabhängig von der Zuordnung der ersten Bande zu Nitrogruppe oder Benzolmolekül auf eine Parallellage der Molekülebenen zur Durchstrahlungsrichtung geschlossen werden muß. Aus der röntgenographisch und durch Elektronenbeugungsaufnahmen geprüften Kristallorientierung folgt dann, daß die Phenolebenen senkrecht zu den Zinkhydroxydebenen stehen.

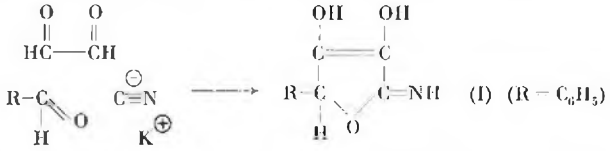
Eine Ausnahme bilden die Einkristalle der Einschlußverbindung mit *p*-Nitrophenol, bei denen ein Doppelbandenspektrum mit schwacher, aber entgegengesetzt gerichteter Anisotropie beider Banden auftritt. Das Absorptionsspektrum der Lösung sowohl des p-Nitrophenols wie des Phenolates zeigen nur eine einzige breite Bande im Quarz-UV. Nach röntgenographischen Untersuchungen von H. Bürki scheinen ferner die untersuchten Kristalle mikroverzwillingt zu sein, so daß weitere strukturelle Rückschlüsse in dem letztgenannten Fall nicht ohne weiteres möglich erscheinen.

[1] G. Kortüm, Z. physik. Chem. *B 42*, 39; *43*, 279 (1950).
[2] G. Scheibe, Z. Elektrochem. *49*, 372 (1943).

Autoreferat

H. Dahn (Mitarbeiter: J. S. Lawendel, E. F. Hoegger und E. Schenker, Basel), *Neue Reduktone*

Äquimolekulare Mengen von aromatischen oder heterozyklisch-aromatischen Aldehyden, Glyoxal und Kaliumcyanid vereinigen sich in wäßrig-alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur in guten Ausbeuten zu 4-Aryl-2-oxytetronimiden[1] (I):



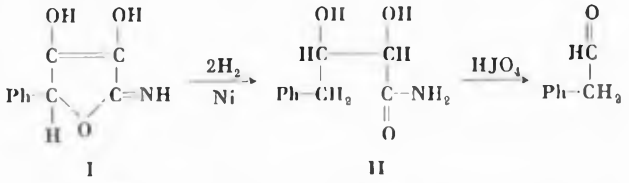
(I) ($R = C_6H_5$)

Diese Stoffe besitzen eine durch Konjugation stabilisierte Endiolgruppe und gehören daher zur Klasse der Reduktone, die sich durch starke Reduktionswirkung, z. B. gegen Jod in saurer Lösung und gegen Dichlorphenol-indophenol, auszeichnet. Ein nahe verwandter Stoff ist die Imino-ascorbinsäure (I; R = CH_2OH–CHOH–), ein Zwischenprodukt bei der Ascorbinsäuresynthese nach der Oson-Blausäure-Methode[2].

Im Gegensatz zur Iminoascorbinsäure und zu den meisten anderen Reduktonen nimmt 4-Phenyl-oxytetronimid bei der katalytischen Hydrierung genau 2 Mol H_2 auf. Dabei entsteht durch hydrogenolytische Ringöffnung in der Benzylstellung γ-Phenyl-α,β-dioxybuttersäureamid (II), dessen Konstitution durch die Weermannsche Reaktion der α-Oxysäureamide so-

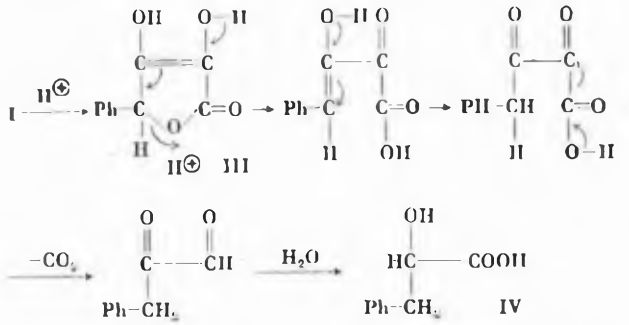
[1] Experientia *10*, 245 (1954); Helv. Chim. Acta *37*, 1309, 1318 (1954).
[2] T. Reichstein, A. Grüssner und R. Oppenauer, Helv. Chim. Acta *16*, 561 (1933).

wie durch die Oxydation mit H_5IO_6 zu Phenylacetaldehyd bewiesen wurde.

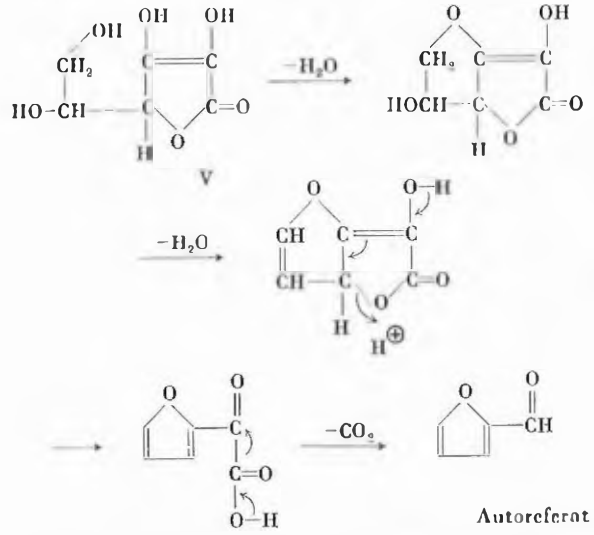


I II

Durch saure Hydrolyse von I (R = Phenyl) entsteht zunächst 4-Phenyl-2-oxytetronsäure (III), die jedoch leicht decarboxyliert wird und durch anschließende Dismutation β-Phenylmilchsäure (IV) liefert:



Die saure Decarboxylierung von Ascorbinsäure (V) zu Furfurol läßt sich in ähnlicher Weise formulieren:

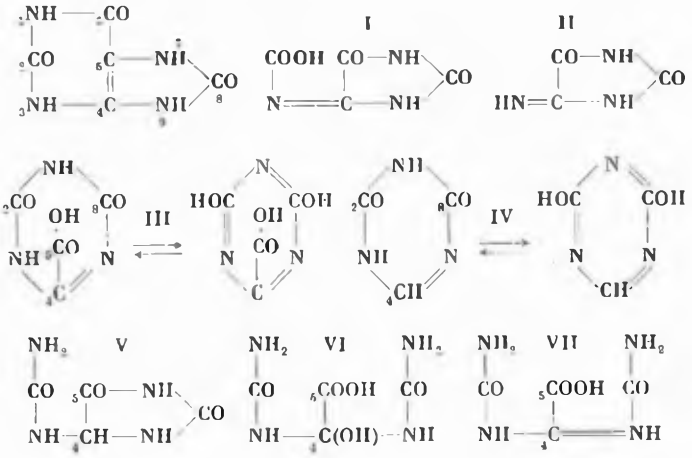


Autoreferat

H. Brandenberger und R. Brandenberger (Bern), *Isotopenversuche über den Harnsäure-Abbau (3. Mitteilung)*

Einer der Autoren[1] hat kürzlich über die Oxydation von Harnsäure zu Oxonsäure (Allantoxansäure, I) und Allantoxaidin (II) berichtet. Mit Hilfe von ^{14}C- und ^{15}N-markierten Ausgangsprodukten konnte gezeigt werden, daß unsere Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus dieses Abbaues, über die genetischen Beziehungen zwischen Harnsäure und I und II sowie über deren Struktur revidiert werden müssen. Oxydation von Harnsäure-5-^{14}C mit alkalischem H_2O_2 hat nun die früheren Versuche mit Harnsäure-2-^{14}C, -4-^{14}C, -6-^{14}C, -8-^{14}C und -7-^{15}N ergänzt und deren Resultat bestätigt. Die für Oxonsäure und Allantoxaidin vorgeschlagenen s-Triazin-Strukturen III (2,4-Dioxy-6-carboxy-1,3,5-triazin) und IV (2,4-Dioxy-1,3,5-triazin) wurden durch Infrarot- und Ultraviolettspektren belegt. Der Triazinring bildet sich aus einem offenkettigen System, welches die Harnsäure-Positionen 1, 2, 3, 4, 9, 8, 7 in der erwähnten Reihenfolge enthält, wobei als Substituent in 4 das frühere C-Atom 5 in Form einer Carboxylgruppe steht. Solche Verbindungen sind die Allantoinsäure sowie deren allerdings nicht isolierten Oxydationsprodukte VI und VII.

Die beiden Triazine können auch durch Oxydation von Harnsäure mit Permanganat über Allantoin (V) als Zwischenstufe hergestellt werden. Sie sind dann genetisch mit den durch Peroxyd-Oxydation erhaltenen Verbindungen identisch, was auf gleiche Oxydations-Mechanismen hindeutet. Bildung und Weiterabbau von V verläuft ebenfalls über die vorerwähnte, kettenförmige und von der Harnsäure intakt übernommene Atomanordnung 1, 2, 3, 4, 9, 8, 7 mit dem früheren C-Atom 5 als Substituent in 4. Damit ist nun aber auch am Allantoin selbst bewiesen, daß bei der Bildung aus Harnsäure sowie beim weiteren Abbau der Imidazol-Ring am vormaligen C-Atom 5 aufspaltet und nicht in 4, wie man es in so manchen Lehrbüchern dargestellt sieht. Untersucht wurde auch die Cyanursäure, die sich bei der alkalischen Harnsäure-Oxydation bilden kann. Alle erhaltenen Präparate waren aufgebaut aus den früheren C-Atomen 2, 4 und 8. Das ist wohl vereinbar mit einer Bildung durch oxydative Decarboxylierung von III, nicht aber mit einer Entstehung aus Uroxansäure durch oxydative Decarboxylierung zu Carbonyl-diharnstoff und Ringschluß unter NH_3-Abspaltung.



Autoreferat

H. Zollinger (Basel), *Die Bedeutung des Reaktionsmediums für Theorie und Technologie der Azokupplung*

Für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen sind die von Brønsted erforschten Salzeffekte in vielen Fällen ein wertvolles Hilfsmittel. Nach Brönsted hängt bei großer Verdünnung (sogenanntes Debye-Hückel-Gebiet) die Reaktionsgeschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion von der Art der Ladung der reagierenden Teilchen (Kation, Molekül, Anion) und der Ionenstärke ab. Aus der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Ionenstärke kann bestimmt werden, ob Ionen oder Moleküle an der Reaktion teilnehmen und welche Ladung die Ionen tragen. Auf diesem Wege war es möglich, exakt nachzuweisen, daß bei der Azokupplung das Diazonium-Ion in die Substitution eintritt[1].

Frühere Versuche von Conant et al.[2] zeigten Salzeffekte, die der Brønstedschen Theorie keineswegs entsprachen, wenn das Diazonium-Ion als reagierende Partikel angenommen wurde. Die Ursachen dieses abweichenden Verhaltens konnten nun durch einige Versuchsreihen aufgeklärt werden. So zeigt z. B. die Kupplung diazotierter Sulfanilsäure mit 2,6-

[1] H. Brandenberger, Helv. Chim. Acta *37*, 641 (1954); Biochem. Biophys. Acta *15*, 108 (1954).

[1] H. Zollinger, Helv. Chim. Acta *36*, 1723 (1953).

[2] J. B. Conant und W. D. Peterson, J. Amer. Chem. Soc. *52*, 1220 (1930).

Naphtylaminsulfosäure – wie nach BRÖNSTED zu erwarten – *keinen* Salzeffekt, da 4-Diazobenzolsulfosäure ein als Ganzes ungeladenes Zwitterion ist. Ersetzt man die Sulfanilsäure durch Orthanilsäure, so ist ein (schwacher) negativer Salzeffekt vorhanden. Analoge Resultate erhält man, wenn man die Stellung der Sulfogruppe in der Kupplungskomponente variiert. Es zeigt sich allgemein, daß spezifische Salzeffekte dann auftreten, wenn sich eine Sulfogruppe in unmittelbarer Nähe der Substitutionsstelle befindet.

Untersucht man die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels, so fällt auf, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten in Wasser-Dioxan- und in Wasser-Äthanol-Gemischen *gleicher* Dielektrizitätskonstanten auch bei hohen Wassergehalten (70–95 %) verschieden groß sind. Bei einzelnen Kupplungen ist es sogar so, daß bei Erhöhung des Alkoholgehaltes die Reaktionsgeschwindigkeit größer wird, bei zunehmendem Dioxangehalt aber abnimmt.

Alle diese spezifischen Effekte lassen sich auf Solvatationswirkungen zurückführen: die Kupplungsreaktion wird besonders dann stark durch Solvatationseffekte beeinflußt, wenn sich ionisierte Substituenten, insbesondere Sulfogruppen, in der Nähe der Reaktionsstelle befinden.

Betrachtet man nun die von CONANT untersuchten Kupplungskombinationen, so erkennt man, daß er zufälligerweise ausnahmslos solche Fälle untersuchte, bei denen solche spezifische Solvatationswirkungen den klassischen BRÖNSTEDschen Salzeffekten überlagert sind.

Diese experimentellen Untersuchungen und die daraus gezogenen Schlüsse haben zur Entdeckung einiger für die theoretische organische Chemie interessanter Kupplungen geführt: Der Solvatationseffekt bewirkt, daß in diesen Fällen die Protonabspaltung, d. h. die zweite Stufe der Substitution, langsamer als die Anlagerung der Diazoverbindung ist: ersetzt man in einem Naphtol, das in peri-Stellung zur Kupplungsstelle eine Sulfogruppe trägt, das H-Atom durch ein Deuterium-Atom, so erfolgt die Kupplung langsamer als beim entsprechenden normalen Naphtol. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beträgt z. B. bei der Reaktion von 4-Chlordiazobenzol mit 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure:

$$\frac{k_D}{k_H} = 0{,}25 \quad (\pm\ 0{,}03),$$

d. h. das «schwere» Naphtol reagiert viermal langsamer als gewöhnliches Naphtol. Naphtole, die keine Sulfogruppe in der Nähe der Reaktionsstelle tragen, zeigen nach den bis heute durchgeführten Versuchen keinen Isotopeneffekt. –

Die Ausbeute bei Azokupplungen hängt vor allem von den Diazozersetzungsreaktionen ab. Diese Reaktionen sind ebenso wie die Kupplung vom Reaktionsmedium abhängig. Durch geeignete Wahl des Mediums läßt sich das Verhältnis von Kupplungs- zu Zersetzungsgeschwindigkeit in manchen Fällen so variieren, daß dabei präparativ eine höhere Ausbeute an Azofarbstoff erhalten wird. Am Beispiel der Kupplung o-Diazobenzolsulfosäure → 2,6-Naphtylaminsulfosäure wird gezeigt, daß die Kupplungsgeschwindigkeit durch Erhöhung der ionalen Stärke (d. h. durch Salzzusatz) nur wenig verändert wird, die Zersetzungsreaktionen aber viel langsamer ablaufen. Durch Salzzugabe kann demnach die Ausbeute erhöht werden. Durch diese physikalisch-organischen Untersuchungen wird also eine Erklärung für einen in der Technik häufigen Vorgang möglich. Autoreferat

P. SCHMIDT (Basel), *Cyanessigsäurehydrazid als Ausgangsstoff zum Aufbau von Stickstoff-Heterozyklen*

In 4-Stellung disubstituierte 3-Imino-5-oxo-pyrazolidine wurden durch Ringschluß aus disubstituierten Cyanessigsäurehydraziden hergestellt. Die erhaltenen Verbindungen konnten an den beiden N-Heteroatomen alkyliert werden. Sie ließen sich ferner in 5-Halogen-pyrazoline überführen.

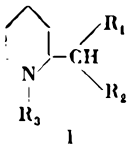
Zu der von uns kürzlich beschriebenen Pyridazinsynthese eignete sich als Carbonsäurekomponente besonders gut Cyanessigsäure, welche direkt als Cyanessigsäurehydrazid mit verschiedenen α-Dicarbonylverbindungen umgesetzt wurde.

Der Reaktionsmechanismus des Pyridinaufbaus von Cyanessigsäureamid mit β-Dicarbonylverbindungen und der obigen Pyridazinsynthese wurden miteinander verglichen. In der Pyridinsynthese reagiert zuerst eine Oxo-Gruppe der β-Dicarbonylverbindung mit der Methylen-Gruppe des Cyanessigsäureamids, während die Pyridazinsynthese durch Kondensation der Dicarbonylverbindung mit Cyanessigsäurehydrazid unter Hydrazonbildung eingeleitet wird.

Durch Ringschluß von Cyanessigsäurehydrazid mit 1,2-Cyclohexandionen gelangten wir zu Heterozyklen vom Cinnolin-Typus. So erhielten wir auch 4-Cyan-5,6,7,8-tetrahydrocinnolon-(3), welches bis zum einfachen in der Literatur noch nicht beschriebenen 5,6,7,8-Tetrahydro-cinnolin abgebaut wurde. Autoreferat

E. SURY, J. HEER, E. URECH und K. HOFFMANN (Basel), *Über zentralerregende Piperidin-Derivate*[1]

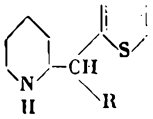
α-Brompyridin läßt sich mit Hilfe von Natriumamid leicht mit Diaryl- und Arylalkyl-acetonitrilen kondensieren. Durch Verseifung der Nitrilgruppe, nachfolgende Decarboxylierung und katalytische Hydrierung des Pyridinkerns erhält man Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

R_1 = C_6H_4X (X = H, Cl, OCH_3, OH, CH_3)
R_2 = C_6H_4X (X = H, Cl, OCH_3, OH, CH_3), Benzyl-, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7, i-C_4H_9, i-C_5H_{11}
R_3 = H, CH_3, Allyl

Nach derselben Methode gewinnt man auch das 2-(Phenyl-pyridyl-[2']-methyl)-pyridin, welches durch stufenweise Reduktion in das 2-(Phenyl-pyridyl-[2']-methyl)-piperidin und das 2-(Phenyl-piperidyl-[2']-methyl)-piperidin übergeführt wird. Zur Darstellung weiterer heterozyklisch substituierter Piperidine vom Typus IIa

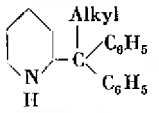


II

IIa: R = C_6H_5 IIb; R =

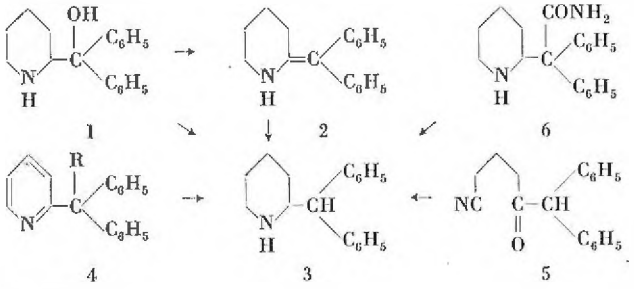
läßt man 2-Benzoyl-pyridin bzw. 2-Benzoyl-piperidin mit α-Thienylmagnesiumbromid nach GRIGNARD reagieren und reduziert die entstandenen Carbinole mit Na in siedendem Butanol. Die Synthese des 2-α,α'-Dithienylmethyl-piperidins (IIb) gelang analog durch Umsetzung vom 2-Piperidinocarbonsäure-äthylester mit α-Thienylmagnesiumbromid und reduktiver Entfernung der Oxygruppe aus dem Carbinol mittels Na in Butanol.

Ferner können Verbindungen der Formel III erhalten werden, indem man 2-Diphenylmethyl-pyridin mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Natriumamid alkyliert und anschließend den Pyridinkern hydriert.



III

Der Konstitutionsbeweis erfolgte am Beispiel des 2-Diphenylmethyl-piperidins (3) entsprechend der nachstehenden Reaktionsfolge:



R = H, OH

Eine große Anzahl der hergestellten Verbindungen besitzt eine zentralerregende Wirkung, wobei sich das 2-Diphenylmethyl-piperidin als besonders wirksam auszeichnet.

[1] Vgl. J. Tripod, E. Sury und K. Hoffmann, Experientia *10* (6), 261 (1954). Autoreferat

R. Schwyzer, B. Iselin und M. Feurer (Basel), *Über aktivierte Ester von Carbonsäuren*

Durch Einführung von negativen Substituenten in die Alkoholkomponente von Methylestern werden sogenannte *aktivierte Ester* erhalten, welche zur Acylierung von organischen Aminen verwendet werden können. Unter diesen neuartigen Acylierungsmitteln haben sich bisher am besten die *Cyanmethylester*, $RCOOCH_2CN$, bewährt. Zur Aktivierung von Carbobenzoxy-aminosäuren und -peptiden sowie anderer empfindlicher Säuren dürften diese Derivate Vorteile aufweisen gegenüber den gebräuchlichen Säurechloriden, -aziden, -anhydriden u. ä. Allgemein besitzen sie folgende Eigenschaften:

1. sie sind in milder Reaktion und in sehr guten Ausbeuten zugänglich (Reaktion von Säure, Triäthylamin und Chloracetonitril);
2. sie sind mit verdünnten Säuren und Basen leicht von Begleitstoffen zu befreien;
3. sie lassen sich leicht durch Kristallisation, Destillation oder Chromatographie reinigen und in diesem Zustande aufbewahren;
4. sie reagieren bei Zimmertemperatur selektiv mit primären, aliphatischen Aminen, Aminosäure- und Peptidestern.

Autoreferat

B. Iselin, M. Feurer und R. Schwyzer (Basel). *Aktivierte Carbonsäureester als Acylierungsmittel*

Eine vergleichende Untersuchung über die Geschwindigkeit der Acylierung von aliphatischen Aminen mittels aktiver Ester von Aminosäuren hat ergeben, daß die Ester des Cyanmethylalkohols und des Dicarbäthoxymethylalkohols die weitaus stärkste Aktivierung aufweisen; andere Ester, wie der Carbäthoxymethylester, Methoxymethylester und *p*-Nitrophenylmethylester, zeigen eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Acylierung von Aminen ist auch weitgehend von der Basizität und Konstitution des Amins abhängig. Während primäre aliphatische Amine durch aktive Ester rasch bei Zimmertemperatur acyliert werden, reagieren aromatische Amine erst bei höherer Temperatur, und auch bei sekundären Aminen ist die Reaktion erschwert.

Die Verwendung von aktiven Estern für die Synthese von Peptiden ergibt sehr gute Ausbeuten, besonders wenn eine der zu verknüpfenden Aminosäuren den Glycinrest enthält. Die Reaktionszeit beträgt in diesem Falle 1–5 Stunden. Bei der Bildung einer Peptidbindung zwischen zwei komplizierteren Aminosäuren tritt eine relativ starke sterische Hinderung der Reaktion durch die Aminosäurereste auf, was eine Verlängerung der Reaktionszeit bis auf 48 Stunden erfordert.

Autoreferat

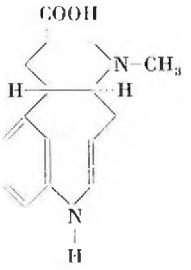
Heinz Heinemann, G. A. Mills, H. Shalit und W. S. Briggs (Philadelphia, USA), *Kohlenwasserstoffreaktionen mittels eines bifunktionellen Katalysators*

Die Rolle bifunktioneller Katalysatoren, Isomerisierung, Ringschließung und Dehydrierung von Paraffin- und Naphtenkohlenwasserstoffen zu fördern, wird besprochen. Derartige Katalysatoren sind zusammengesetzt aus kleinen Mengen eines Metalls, das eine Hydrier-Dehydrier-Funktion besitzt, wie Nickel oder Platin, auf einem Träger mit Säureeigenschaften, wie gewissen Tonerdestoffen, Kieselsäure-Tonerde usw. Die Metallfunktion verleiht dem bifunktionellen Katalysator Vorzüge bei Förderung von Reaktionen, die auch durch die Säurefunktion allein katalysiert werden können, wie z. B. bei der Isomerisierung von Paraffinen. Diese Vorzüge beruhen auf der Fähigkeit der Erzeugung wenigstens kleiner Mengen von Olefinen aus gesättigten Verbindungen. Die Fähigkeit zur Bildung von Olefinen und somit von Carboniumionen durch katalytische Dehydrierung ermöglicht für den Säurekatalysator nicht nur gute Umwandlungsergebnisse, sondern auch erhöhte Selektivität. Dies beruht auf zwei Umständen: nämlich der Vermeidung hoher Temperaturen zur Bildung von Olefinen durch Wärmespaltung und der Möglichkeit, die Reaktion in Gegenwart von zugesetztem Wasserstoff auszuführen, der bei Berührung mit dem Hydrierkatalysator die Bildung äußerst wasserstoffarmer Stoffe, wie Schlamm oder Koks, verhindert.

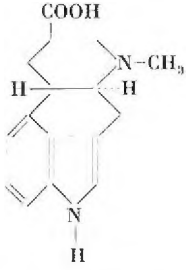
Autoreferat

A. Stoll, Th. Petrzilka, J. Rutschmann, A. Hofmann und H. H. Günthard (Basel), *Über die Stereochemie der Lysergsäuren und Dihydrolysergsäuren*

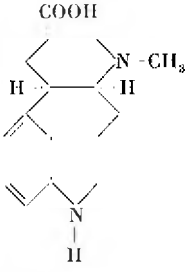
Auf Grund der bekannten stereochemischen Zusammenhänge und neuer experimenteller Befunde (*p*K-Werte, Verseifungszahlen und IR-Spektren) können die Konfigurationen der vier isomeren Dihydrolysergsäuren wie folgt festgelegt werden:



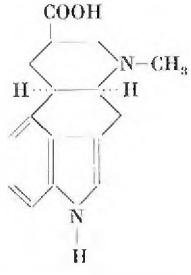
I Dihydrolysergsäure (I)



II Dihydro-isolysergsäure (I)



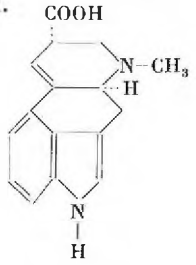
III Dihydrolysergsäure (II)



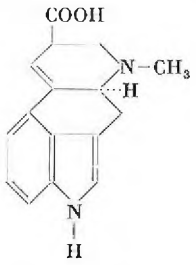
IV Dihydro-isolysergsäure (II)

Aus den Gesetzmäßigkeiten der Konformationslehre kann für die Carboxylgruppe in der Dihydrolysergsäure (I) und der Dihydro-isolysergsäure (II) äquatoriale und in der Dihydro-isolysergsäure (I) und der Dihydrolysergsäure (II) axiale Lage abgeleitet werden.

Nachdem damit den Dihydrolysergsäuren Konfigurations- und Konformationsformeln zugeordnet wurden, ergeben sich für die Lysergsäure und die Isolysergsäure die Konfigurationen V und VI.



V Lysergsäure



V Isolysergsäure

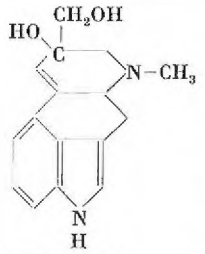
Aus der vergleichenden Messung der Basizitäten und der Feststellung der Epimerisierungsgleichgewichte folgt außerdem, daß die Carboxylgruppe in der Lysergsäure äquatoriale und in der Isolysergsäure axiale Lage besitzt, woraus auf Pseudosesselform des Ringes D in beiden Epimeren geschlossen werden kann. TH. PETRZILKA

A. STOLL, A. HOFMANN und R. BRUNNER (Basel), *Über ein neues Alkaloid vom Typus der Mutterkornalkaloide*

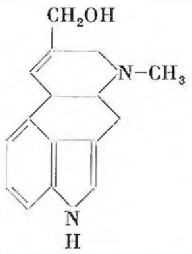
Durch Vermittlung von Herrn Dr. J. RENZ erhielten wir aus Afrika Sklerotien, die auf der tropischen Kolbenhirse *Pennisetum typhoideum* RICH. im Tschadgebiet gesammelt worden waren[1]. Es handelt sich um Sklerotien eines Pilzes, der sehr wahrscheinlich der Gattung *Claviceps* zugeordnet werden muß. Nach einem für die Extraktion der Alkaloide aus Mutterkorn üblichen Verfahren ließ sich aus 15 g Sklerotien ein Alkaloidgemisch isolieren, das bei der chromatographischen Aufteilung 24 mg eines kristallisierten Alkaloids lieferte, das in allen Eigenschaften mit dem von M. ABE[2] in japanischem Grasmutterkorn aufgefundenen Agroclavin (III) übereinstimmte. Daneben erhielten wir eine kleinere Alkaloidfraktion, deren Menge für eine Identifizierung zu gering war.

Versuche, den afrikanischen Mutterkornstamm *in vitro* zu züchten, in der Hoffnung, daß er auch in saprophytischer Kultur namhafte Alkaloidmengen bilde, verliefen erfolgreich[3]. Sowohl aus den Mycelien wie aus den Kulturfiltraten konnten Alkaloidfraktionen gewonnen werden, die sich mittels Chromatographie an Aluminiumoxyd in kristallisierte, einheitliche Komponenten zerlegen ließen. Mit absolutem Chloroform wurde Agroclavin eluiert, das schon in den Sklerotien gefunden worden war. Chloroform, das 0,5 % Methanol enthielt, eluierte aus der Aluminiumoxydsäule ein Alkaloid, das wir für identisch mit Elymoclavin (II) halten, das M. ABE und Mitarbeiter[4] in den Sklerotien eines *Claviceps*-Stammes, der auf dem japanischen Gras *Elymus mollis* TRI. gedeiht, entdeckt haben.

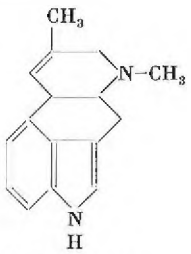
Mit Chloroform, das 2 % Methanol enthielt, wurde schließlich ein drittes, bisher unbekanntes Alkaloid ins Filtrat gewaschen. Das neue Alkaloid, für das wir den Namen *Penniclavin* vorschlagen, kristallisiert aus Methanol oder Aceton in rechteckigen Blättchen, die bei 222° (korr.) unter Zersetzung schmelzen. In Pyridin zeigt es ein spezifisches Drehvermögen $[\alpha]_D^{20} = +151°$. Die Werte der Elementaranalyse stimmen auf die Bruttoformel $C_{16}H_{18}O_2N_2$. Das UV-Spektrum zeigt Maxima bei 240 mμ und 315 mμ und stimmt mit demjenigen der Lysergsäure und Isolysergsäure vollkommen überein. Eine komplexe Bande im IR-Spektrum bei 2,8 bis 2,9 μ deutet auf das Vorliegen einer primären OH- und einer NH-Gruppe hin. Bei der Glykolspaltung mit HJO_4 wurde Formaldehyd nachgewiesen, wodurch sich die Gruppierung $>COHCH_2OH$ zu erkennen gibt. Auf Grund dieser Befunde wird für das Penniclavin die Strukturformel I vorgeschlagen, aus welcher die nahe Verwandtschaft mit dem Elymoclavin (II) und dem Agroclavin (III) ersichtlich ist.



I Penniclavin



II Elymoclavin



III Agroclavin

[1] Herrn Dr. J. RENZ sei auch an dieser Stelle für die Überlassung des Pflanzenmaterials bestens gedankt.

[2] Ann. Rep. Takeda Res. Lab. *10*, 73 (1951).

[3] Darüber werden wir in einer demnächst in den Helvetica Chimica Acta erscheinenden Publikation zusammen mit A. BRACK und H. KOBEL, welche diese Versuche durchführten, ausführlich berichten.

[4] M. ABE, T. YAMANO, Y. KOZU und M. KUSUMOTO, J. Agric. Chem. Soc. Jap. *25*, 458 (1952). A. HOFMANN

J. KOLLONITSCH, O. FUCHS und V. GÁBOR (Budapest), *Die Erdalkaliborohydride und ihre Anwendungen in organischen Synthesen.* Kein Autoreferat eingegangen.

Economie Wirtschaft Economia

Die schweizerische chemische Industrie

hatte in den Monaten August und September 1954 folgende Ausfuhren zu verzeichnen:

Warengruppe	August 1954	September 1954
	Exportwerte in 1000 Franken	
a) Apotheker- und Drogeriewaren	39764	41546
b) Chemikalien*	9081	11273
c) Farbwaren	22991	25685
d) Technische Fette, Öle usw.	2136	3227
	73972	81731
Zum Vergleich 1953 . . .	59199	58724

* ohne Zollpositionen 1084–7

In den letzten Monaten ist auch an dieser Stelle wiederholt auf die Bedeutung der Europäischen Zahlungsunion und auf die Liberalisierung des Warenverkehrs im Rahmen der OECE für die schweizerische Exportwirtschaft hingewiesen worden. Der ständig fortschreitende Abbau der Einfuhrkontingentierung in unseren europäischen Absatzländern läßt nun ein anderes Hindernis, das der vollen Entfaltung der kommerziellen Möglichkeiten im Wege steht, nämlich die Zollmauern, immer stärker in den Vordergrund treten. In den Jahren nach 1945 haben verschiedene Länder die Zölle massiv erhöht mit der Begründung, ihre Industrien seien durch den Krieg geschwächt worden und ins Hintertreffen geraten, so daß sie eines besonderen Schutzes bedürften. Es braucht hier nicht untersucht zu werden, ob diese Motivierung der hohen Zollschranken jemals stichhaltig war. Heute kann auf alle Fälle festgestellt werden, daß zahlreiche dieser Industrien voll wett-

bewerbsfähig sind, so daß kein Grund besteht, sie durch überhöhte Zollansätze zu schützen. Es ist deshalb zu begrüßen, daß demnächst durch Verhandlungen im Rahmen des GATT, dem die Schweiz allerdings noch nicht angehört, erneut versucht werden soll, das in vielen Ländern überhöhte Zollniveau zu senken. Es läßt sich allerdings nicht voraussehen, ob diese Verhandlungen zum Erfolg führen werden. Das GATT stellt eine weitverzweigte Organisation dar, der Länder aus verschiedenen Kontinenten angehören und unter denen der Geist der wirtschaftlichen Zusammenarbeit noch nicht in der Weise entwickelt ist wie unter den Mitgliedern der OECE. Es dürfte deshalb im GATT auch viel schwieriger sein, zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Gerade deshalb wurde in letzter Zeit wiederholt die Forderung gestellt, auch die OECE müsse sich in Zukunft vermehrt mit der Zollpolitik befassen. Hier würde sich dieser europäischen Organisation, die ihre Funktionsfähigkeit bereits bewiesen hat, ein neues und dankbares Tätigkeitsgebiet eröffnen.

Neben Zolldiskussionen auf internationalem Boden wird vor allem unser Land in nächster Zeit wieder bilaterale Besprechungen in Aussicht nehmen müssen. So ist insbesondere an neue Zollverhandlungen mit der Bundesrepublik Deutschland zu denken. Es zeigt sich nämlich immer mehr, daß zahlreiche deutsche Zollsätze, obschon sie durch den schweizerisch-deutschen Zollvertrag vom Jahre 1951 etwas gemildert worden sind, die Entwicklung unserer Ausfuhren bei nicht wenigen Produkten in auf die Dauer untragbarer Weise behindern. Der geltende deutsche Tarif ist eben ein ausgesprochener Schutztarif, der bei der heutigen hohen Wettbewerbsfähigkeit der Industrien Deutschlands keine Berechtigung hat.

Zollverhandlungen mit Frankreich stehen ebenfalls seit längerer Zeit auf der Traktandenliste. Die französische Regierung ist aber unter Hinweis auf die unstabilen Währungsverhältnisse in Frankreich zu solchen Besprechungen noch nicht bereit.

Im September 1954 konnten sowohl mit den Niederlanden wie mit Dänemark nach kurzen Verhandlungen die Warenabkommen um ein Jahr verlängert werden. Für die chemische Industrie sind die mit Dänemark vereinbarten neuen Warenlisten von geringer Bedeutung, da der größte Teil der chemischen Erzeugnisse auf der dänischen Freiliste steht. In bezug auf das Abkommen mit den Niederlanden ist zu erwähnen, daß das Kontingent für Kunststoffe erhöht werden konnte, während für Textilhilfsmittel sowie für Lacke und Farben die bisherigen Quoten beibehalten wurden. Die meisten übrigen chemischen Produkte hat Holland schon vor längerer Zeit liberalisiert.

Einmal mehr stieß die Erneuerung des Warenabkommens mit Frankreich auf Schwierigkeiten. Die Schweiz hatte lediglich eine gewisse Erhöhung einiger weniger Kontingente gewünscht, was von den französischen Behörden vorerst aber abgelehnt wurde. Da eine Einigung vor Ablauf der bisherigen Vereinbarungen nicht möglich war, trat ab 1. Oktober ein vertragsloser Zustand ein, was die schweizerischen Behörden veranlaßte, die Erteilung von Einfuhrlizenzen für französische Waren, die noch der Importbewilligungspflicht unterliegen, einzustellen. Erst Mitte Oktober konnte auf der Grundlage der schweizerischen Vorschläge eine neue für sechs Monate geltende Vereinbarung unterzeichnet werden, wobei die Chemiekontingente keine Änderung erfuhren.

Ende September 1954 hat Frankreich seine Liberalisierung erneut ausgedehnt, wobei auch eine größere Anzahl Textilhilfsmittel und pharmazeutische Produkte auf die Freiliste gesetzt wurden. Leider werden nun auch ein großer Teil der neu liberalisierten chemischen Erzeugnisse mit der *taxe de compensation* von 10 oder gar 15 % belegt, was die Liberalisierung vielfach illusorisch macht.

Mit Polen wurden in Bern langwierige Verhandlungen geführt, die sich in erster Linie auf die Verbesserung des Abkommens über die Nationalisierungsentschädigungen bezogen. Da eine Steigerung der polnischen Kohlenlieferungen, deren Gegenwert teilweise zur Entrichtung der erwähnten Entschädigungen verwendet wird, nicht möglich scheint, war eine Verständigung nicht zu erreichen. Das hatte zur Folge, daß auch keine neuen Warenlisten vereinbart wurden. Da sich der Warenverkehr aber in erster Linie auf Kompensationsbasis abwickelt, für den vertragliche Warenlisten ohnehin nur von sekundärer Bedeutung sind, dürfte der Umstand, daß keine solche Listen erstellt wurden, für die Gestaltung des schweizerischen Exportes nach Polen ohne wesentliche Bedeutung sein.

Mitgeteilt vom Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Farbstoffe

A. Azofarbstoffe

1. Saure Monoazofarbstoffe

Sandoz AG., Basel

297410 (51). Aus diazotierten p-Amino-alkylbenzolen und 1-Oxy-8-acylaminonaphtalin-3,5- bzw. 3,6-disulfonsäuren. Auf Wolle, Seide und Nylon echte, leuchtend rote Töne.

297411 (51). Aus 1-Diazobenzol-2-sulfonsäure und 1-Oxy-6-octanoyl-aminonaphtalin-3-sulfonsäure. Auf Wolle, Seide und Polyamid echte Orangetöne.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

298883 (51). Kupplung von 2-Diazo-6-nitro-1-oxybenzol-4-sulfonsäure mit 2-Aminonaphtalin-1-sulfonsäure. Dabei wird die 1-ständige Sulfogruppe abgespalten.

2. Polyazofarbstoffe

Farbwerke Höchst, Frankfurt am Main-Höchst:

296340 (P 50). Aus 2 Mol Diazoverbindungen von Aminen, die eine Halogenäthylsulfongruppe enthalten, und beliebigen Komponenten. Beim Aufbringen auf die Faser wird der Säurerest abgespalten, unter Bildung einer Vinylsulfongruppe, was feste Bindung auf der Faser bewirkt. Für Färbungen und Drucke.

3. Beizenfarbstoffe

a) Für Baumwolle

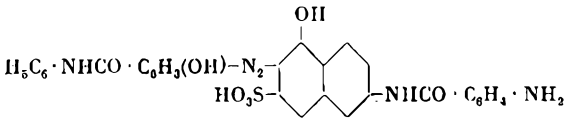
Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

296341 (50). Kupplung von 1,3-Dioxybenzol mit 2-Diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure, Kupferung und Kupplung mit diazotiertem 4-(4″-Aminobenzoylamino)-4′-oxy-3′-carboxy-1,1′-azobenzol. Gelbbraune Töne.

298138 (51). Vereinigung von 4-Amino-2-methyl-4′-oxy-1,1′-azobenzol-3′-sulfonsäure-5′-carbonsäure und 4-Amino-2-chlor-4′-oxy-3′-carboxy-1,1′-azobenzol mit Phosgen zum Harnstoff. Nachgekupfert echte rotgelbe Töne.

298139 (51). Dito, von 4-Amino-2-chlor-4′-oxy-3′-carboxy-1,1′-azobenzol-5′-sulfonsäure und 4′-(4″-Aminobenzoylamino)-2′-chlor-1,1′-azobenzol-4-oxy-3-carboxy-5-sulfonsäure. Nachgekupfert grünstichig gelbe Töne.

298509 (51). Kupplung der Diazoverbindung des Farbstoffes

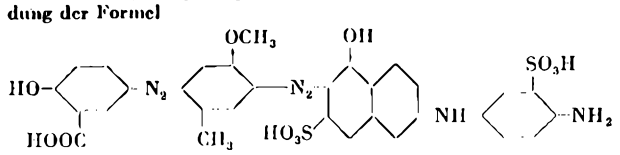


mit 8-Oxychinolin. Nachgekupfert echte rote Töne.

298510 (51). Kondensation von 1 Mol $(HO_3S)(HO)\cdot C_6H_3-N_2-C_6H_3-(OCH_3)-N_2-C_6H_2(CH_3)(NH_2)$ und 1 Mol $(HO)(HOOC)\cdot C_6H_3-N_2-C_6H_3\cdot(SO_3H)\cdot CH=CH\cdot C_6H_3\cdot(SO_3H)(NO_2)$ und Kupferung unter Aufspaltung der Alkoxygruppe. Lichtechte rotbraune Töne.

298884 (50). Kupplung von 2-Diazo-5-nitro-benzoesäure mit 2-[4'-(8''-Oxynaphtyl-[2'']-aminophenyl)]-6-methylbenz-thiazol-disulfonsäure und Behandlung mit milden Reduktionsmitteln zwecks Verkettung zweier Moleküle. Nachgekupfert echte violettbraune Töne.

299709 (51). Kupplung von 8-Oxychinolin mit der Diazoverbindung der Formel



Nachgekupfert echte marineblaue Töne.

J.R.Geigy AG., Basel:

296667 (51). Reduktion des Nitromonoazofarbstoffes aus 2-Diazo-1-oxybenzol-4-methylsulfon und 2-(4'-Nitrobenzoyl-amino)-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure. Nachgekupfert blaustichig rote, echte Töne.

296668 (51). Harnstoff aus dem Monoazofarbstoff aus 2-Diazo-1-oxybenzol-4-methylsulfon und 2-(4'-Aminobenzoylamino)-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure. Blaustichig rote Töne, nachgekupfert sehr echt werdend.

Sandoz AG., Basel:

297021 (51). Trisazofarbstoff aus 1 Mol 4,4'-Tetrazodiphenyl-3-sulfonsäure, 1 Mol eines aromatischen Amids der Acetylessigsäure und 1 Mol eines in para-Stellung zur Aminogruppe kuppelnden Amins, Weiterdiazotierung und Kupplung mit 1 Mol einer Oxynaphtalinsulfonsäure und Kupferung. Lebhafte grüne bis olive Töne.

298882 (51). Trisazofarbstoff aus 1 Mol 4,4'-Tetrazo-3,3'-dimethoxy-1,1'-diphenyl, 1 Mol 2-Oxybenzol-1-carbonsäure und 1 Mol des Farbstoffes aus 3-Diazo-5-nitro-2-oxybenzol-1-carbonsäure und J-Säure. Nachgekupfert licht- und naßechte Schwarztöne.

b) Für Wolle

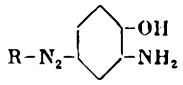
Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

297840 (51). Verkettung von 2 Mol des Farbstoffes aus 2-Diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäure-methylamid und 5,8-Dichlor-1-oxy-naphtalin mit Kobaltverbindungen. Sehr echte, rotviolette Töne.

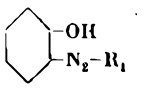
298511 (51). Verkettung von 2 Mol Farbstoff aus 2-Diazo-1-oxybenzol-4-sulfonsäureamid mit 1-(3'-Nitrophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon mit Chrom. Orange Töne.

Sandoz AG., Basel:

297842 (51). Aus der Diazoverbindung des Amins



und einer in ortho zur HO-Gruppe kuppelnden Komponente; oder: Aus einem diazotierten Amin und dem Farbstoff



Nachchromiert braune Töne.

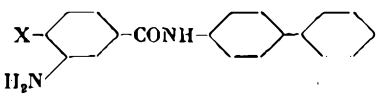
4. Azopigmente

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

297020 (51). Aus 2 Mol eines Halogenids des Kupplungsproduktes aus diazotiertem 2,5-Dichloranilin und 2-Oxynaphtalin-3-carbonsäure und 1 Mol Benzidin. Auf Kunststoffe rote echte Töne.

Naphtol-Chemie Offenbach, Offenbach am Main:

297838 (P 50). Aus Diazoverbindungen von Aminen der Formel



worin X Alkyl, Alkoxy oder Halogen bedeutet, und Oxyaryl-carbonsäuren. Bräunliche Töne. Auch für spinngefärbte Kunstseide geeignet.

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen:

297839 (P 50). Aus 1-Diazo-2-methoxybenzol-5-sulfonsäure-4'-nitrophenylester und 1-(2',3'-Oxynaphtoylamino)-2-methylbenzol. Für graphischen Druck und Kunststoffe.

Sandoz AG., Basel:

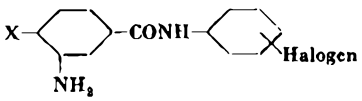
297841 (51). Aus 1-Diazo-2-brom-4-nitrobenzol und N-Oxäthyl-N-cyanäthyl-aminobenzol. Auf Kunstseide leuchtend echte scharlachrote Töne.

297843 (51). Aus 1-Diazo-2-chlor-4-methylsulfonylbenzol und N-Oxäthyl-N-cyanäthyl-aminobenzol. Echte gelbstichige Orangetöne.

297844 (51). Aus 1-Diazo-4-nitrobenzol und 1(N-Oxäthyl-N-cyanäthyl)-amino-3-chlorbenzol. Leuchtend orange, echte Töne.

Farbwerke Höchst AG., Frankfurt am Main-Höchst:

299710 (P 50). Aus Diazoverbindungen von Aminen der Formel



worin X Alkyl oder Alkoxy bedeutet, mit halogenhaltigen 2,3-Oxynaphtoesäurearyliden ohne wasserlöslichmachende Gruppen. Für Kondensations- und Polymerisationsprodukte sowie für spinngefärbte Acetat- und Viscoseseide. Echte rote Töne.

5. Lederfarbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

300023 (51). Trisazofarbstoff. Aus Tetrazodiphenyl, 1-Amino-8-oxynaphtalin-3,6-disulfonsäure und 1-Diazobenzol-4-sulfonsäure. Marineblaue Töne.

B. Anthrachinonfarbstoffe

1. Saure Wollfarbstoffe

Sandoz AG., Basel:

297845 (51). Sulfonsäureamide von 1,4-Diarylaminoanthrachinonen. Für Wolle, Seide und Nylon. Echte Blautöne.

300337 (52). Blauer Egalisierfarbstoff, durch Einführung einer zweiten Sulfongruppe in 1-Amino-4-(4'-N-äthyl-N-acetylamino)-phenylaminoanthrachinon-2-sulfonsäure.

2. Substantive Farbstoffe

Sandoz AG., Basel:

298886 (51). Kondensation von 1,4 Mol 1-Amino-4-(4'-amino)-phenylaminoanthrachinon-2-sulfonsäure mit 0,6 Mol 1-Amino-4-(4'-amino)-phenylaminoanthrachinon-2,3'-disulfonsäure und mit 1 Mol Fumar- oder Maleinsäuredihalogenid. Echte Grüntöne.

3. Küpenfarbstoffe

a) Carbazole und andere Ringsysteme

Cassella Farbwerke Mainkur, Frankfurt am Main-Fechenheim:

296670 (P 50). Behandlung von Umsetzungsprodukten von Aminoverbindungen der Anthrachinonreihe und $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$-Tetrahalogen-acedianthronen mit Kondensationsmitteln. Auf Baumwolle und Viscose Khakitöne.

297022 (P 50). 3,4-Phtalyl-2-hydroaroylamino-8-chloracridone, durch Acridonringschluß im entsprechenden Anthrachinon und Einführung der Hexahydrobenzoylgruppe. Echte graue Töne; speziell für Mischgewebe.

298885 (P 50 und 51). Behandlung von Dianthronyläthylenen mit Aluminiumchlorid und Schwefel. Verschiedene Nuancen.

Imperial Chemical Industries Ltd., London:

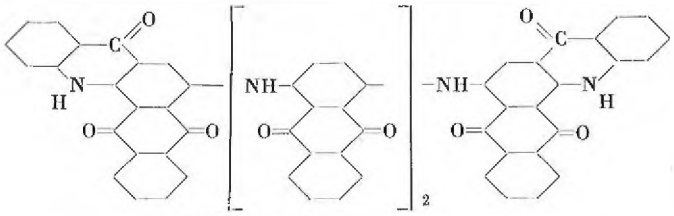
300024 (P 50). Umsetzung von Halogenmethylderivaten von Acedianthron, die mindestens eine Arylaminogruppe tragen, mit einem Thioharnstoff. Lichtechte Farbstoffe, mit guter Affinität zu Baumwolle.

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen:

300025 (51). «Indanthren» aus 1-Aminoanthrachinon durch Verschmelzen mit Alkaliphenolaten und Oxydationsmitteln. Man arbeitet in Gegenwart eines Alkalisalzes einer niedern Fettsäure.

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

300336 (51). Carbazolringschluß im Anthrimid der Formel



Auf Baumwolle wassertropfechte Olivetöne.

b) Küpensäuren

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen am Rhein:

300026 (P 50). Umwandlung von Küpenfarbstoffen in Küpensäuren. Die in Wasser fein verteilten Farbstoffe werden in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln mit Natriumhyposulfit behandelt.

C. Andere Farbstoffe

Ciba Aktiengesellschaft, Basel:

297412 (51). Na-phtalocyanin, durch Umsetzung von Natriumhydrid mit in einem Alkohol gelösten Phtalonitril. Verwendbar als Pigment.

General Aniline & Film Corp., New York:

299711 (P 50). Nicht kristallisierendes, nicht ausflockendes, halogenfreies Kupferphtalocyanin. Aus Phtalsäureanhydrid, Harnstoff, Cuprochlorid und Aluminiumchlorid, wobei das Cuprochlorid etwa 20% und das Al-chlorid zwischen 5 und 7,5 % des Phtalsäureanhydrids ausmacht.

Farbwerke Höchst Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main-Höchst:

296669 (P 42). Saurer Wollfarbstoff, aus 1 Mol der durch Kondensation von 4,4'-Dichlorbenzophenon mit N-Methyl-2-phenyl-indol erhältlichen Verbindung und 2 Mol eines Salzes der 1-Amino-4-äthoxybenzol-3-sulfonsäure. Echte blaue Töne mit schöner Abendfarbe.

Pigmente, Leuchtstoffe

La Floridienne, J. Buttgenbach & Cie., S. A., Ch. Lamquet et D. Kusman, Bruxelles:

296671 (P 51). Bleimennig durch Calcinierung eines Pb-Na-carbonates, enthaltend $5PbCO_3$ und $1Na_2CO_3$. Feinheit von 0,5 bis 1 μ.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m.b.H., Heidenheim/Brenz:

298887 (P 50). Durch UV-, Röntgen- und Kathodenstrahlen anregbarer Leuchtstoff für Entladungslampen. Enthält eine mit Blei und Mangan aktivierte Ca-Sr-Silikatverbindung.

298888 (P 48). Dito. Enthält ein mit Titan aktiviertes und mit Blei sensibilisiertes Zinksilikat.

Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle:

300027 (51). Feinverteilte Pigmente, durch thermische Zersetzung von wasserfreien Halogeniddämpfen und sauerstoffhaltigen Gasen, durch besondere Führung der Verbrennung. Einheitliche Struktur und gleichmäßige Korngröße.

Kunstseide

Usag Ultraschall AG., Zürich:

296980 (51). Matte Fäden. Das in die Spinnmasse eingebrachte Mattiermittel wird mit Ultraschall zu feinster Verteilung gebracht.

American Patents Corporation, Panama:

296982 (51). Kunstseide aus Proteinlösungen mit Härten der Fäden in Gegenwart einer löslichen Zinnverbindung.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Wuppertal-Elberfeld:

296983 (P 50). Spinnlösungen aus Polyacrylsäurenitril. Das zu verwendende Lösungsmittel wird vorher scharf getrocknet. Verhindert Gelatinieren.

297797 (P 50). Homogene Lösungen von Polyacrylsäurenitril, durch Bearbeitung einer Polymerdispersion in einem Lösemittel durch Knetorgane und unter Erwärmen.

The Chemstrand Corporation, Decatur (USA):

298466 (51). Färbbares faserbildendes Material. Enthält 60–98 % eines Acrylnitrilpolymers und 2–40 % eines Vinylpyridinpolymers, dessen Pyridinkern quaternisiert worden ist.

Perfolan Holding Trust, Vaduz:

298837 (49). Zum Zwirnen bestimmte Fäden aus Hochpolymeren. Die Fäden werden vor dem Verzwirnen im gleichen Arbeitsgang mit dem Spinnen vorverstreckt und gleichzeitig heißgewaschen, bei 200 °C getrocknet und gleichzeitig nachverstreckt und unter Spannung aufgespult.

Phrix-Werke AG., Hamburg:

299327 (P 49 und 50). Kunstfäden aus Viscose. Der dem Fällbad in steiler Richtung entsteigende Faden wird unter vollständiger Zersetzung zu Cellulosehydrat verstreckt, durch herabrieselnde Flüssigkeit von Schwefelkohlenstoff befreit und entschwefelt.

300304 (P 51). Polyacrylfäden. Der noch lösungsmittelhaltige Faden wird zwischen zwei geheizten Galettenpaaren verstreckt, wobei das zweite vielmals schneller läuft als das erste und wobei auf dem ersten die Fadenspannung bis auf den Streckwert ansteigt, auf dem zweiten vom Streckwert allmählich abnehmen gelassen wird.

North American Rayon Corp., New York:

299328 (51). Viscosefäden werden in einem Säure-Zink-Salzbad partiell regeneriert, dann bei über 60 °C durch ein schwächeres Säure-Zink-Salzbad geführt. Ein Oxydationsmittel ist in mindestens einem der Bäder anwesend und oxydiert den entstehenden Schwefelwasserstoff zu Schwefel, zum Zwecke, die Bildung von Zinksulfid zu verhindern.

American Viscose Corp., Philadelphia:

299658 (P 49). Viscosekunstseide. Die Viscose besitzt beim Verspinnen eine Temperatur von 35 bis 67 °C, das Fällbad eine solche von 40 bis 75 °C.

British Nylon Spinners Ltd. und Imperial Chemical Industries Ltd., London:

299994 (P 50). Kunstfasern mit nicht kreisförmigem Querschnitt und einem Formfaktor von mindestens 1,4. Eine Schmelze eines linearen Polymers mit einer relativen Viskosität von mindestens 33 wird unter inerter Atmosphäre durch eine schlitzförmige Spinndüse in ein Kühlmedium gesponnen und der Faden kalt verstreckt.

E. Meyer

Informations Informationen Notizie

Die *Vereinigung ehemaliger Chemiestudierender an der ETH* wird ihre Generalversammlung Samstag, den 27. November 1954, in Zürich abhalten und diesen Anlaß mit der Besichtigung der Neubauten der chemischen Laboratorien und des neueingerichteten Hörsaales für technische Chemie verbinden.

Photographisches Kolloquium. Im Photographischen Institut der ETH Zürich (Clausiusstraße 25, Hörsaal 22f) finden im Wintersemester 1954/55, jeweils 17.15 Uhr, folgende Donnerstag-Veranstaltungen statt: 25. November 1954: H. Windlinger (Zürich), *Rationelles Vervielfältigen.* – 9. Dezember 1954: Prof. Dr. H. Staude (Leipzig), *Neuere Untersuchungen über den Mechanismus der photographischen Entwicklung.* – 6. Januar 1955: Prof. Dr. H. Frieser (Leverkusen), *Probleme der Bildschärfe bei photographischen Aufnahmen.* – 20. Januar 1955: H. Stump (Bern), *Neue Methoden bei der Kartenreproduktion.* – 3. Februar 1955: Dr. E. Gretener (Zürich), *Normalfilm-Großprojektion auf 1000 m²-Bildschirme mit Hochintensitätsbogenlampe.* – 17. Februar 1955: Prof. Dr. W. Noddack (Bamberg), *Über die Struktur des latenten photographischen Bildes.* – (Am 11. November 1954 berichtete Prof. Dr. J. Eggert, über den im September in Paris stattgefundenen 2. Internationalen Kongreß für Hochfrequenzkinematographie. Anschließend sprach P.-D. Dr. W. Lotmar [Aarau] über das Thema *Spiegellinsensysteme.*)

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

CHIMIA

Volumen 8 Fasc. 12 1954 Pag. 269 - 292

Le rôle de l'industrie chimique dans le développement de l'énergie atomique*

Par M. BERTRAND GOLDSCHMIDT

Directeur au Commissariat à l'Energie Atomique, Paris

Si la principale difficulté à résoudre dans le développement de l'énergie atomique est le facteur politique, les difficultés techniques qui nous séparent de la production utilisable d'énergie atomique sont encore nombreuses. Parmi celles-ci un grand nombre sont d'ordre chimique et leur solution a dépendu, et continuera de dépendre, de la participation de la grande industrie chimique au développement atomique des différents pays qui travaillent actuellement séparément et qui travailleront peut-être en commun dans l'avenir, si la proposition de pool atomique international du Président EISENHOWER peut être mise en application.

Ces problèmes chimiques peuvent se partager en deux groupes, ceux qui mettent en jeu la préparation des matériaux nécessaires à la construction des piles atomiques, et ceux qui sont relatifs à la séparation des produits radioactifs dans les piles, dont certains pourront d'ailleurs, comme le plutonium, servir ensuite dans la construction de nouvelles piles; cette chimie des produits radioactifs de fission et de transmutation est tout à fait nouvelle et véritablement la base de l'alchimie moderne.

Parmi les matériaux indispensables à la construction d'une pile atomique, *l'uranium en est le plus important* car c'est le *seul élément naturel* à partir duquel on peut réaliser la réaction en chaîne. Les dix dernières années ont montré que les gisements d'uranium exploitables à la surface du globe sont beaucoup plus nombreux qu'on ne le croyait et c'est par quantités de l'ordre du millier de tonnes par an, ou de quelques milliers de tonnes par an, que l'on extrait cet élément des minerais du Congo Belge, du Canada, des Etats-Unis, de l'Afrique du Sud et prochainement de l'Australie. Partie de zéro en 1946, la France, par ses ressources de la métropole et de l'Union Française, a pour ses projets d'avenir une production déjà suffisante en uranium et *thorium qui est le seul autre élément naturel* qui peut être transformé en combustible nucléaire.

Les *minerais riches* à quelques dizaines pour cent et quelques pour cent en uranium sont *relativement rares*, l'extraction chimique de l'uranium en est classique; les minerais à quelques parties pour mille en uranium sont beaucoup plus abondants et leurs traitements chimiques, différents dans chaque cas, nécessitent des mises au point industrielles approfondies, pour atteindre des prix d'uranium raisonnables. Enfin, un gros effort est fait dans l'extraction de l'uranium de minerais ou de résidus de minerais très pauvres, à quelques parties pour dix mille d'uranium, quand le minerai est déjà traité principalement pour un autre produit: minerai d'or d'Afrique du Sud, phosphates naturels de Floride et du Maroc. Un tour de force technique à été accompli dans le domaine de l'extraction de l'uranium des mines d'or. L'importance de ces problèmes d'extraction de l'uranium de minerais très pauvres est capitale, car leur solution économique conditionnera à la fois l'abondance et le coût de l'uranium dans le monde et par suite tout le développement de l'énergie atomique.

La transformation de *l'uranium en métal de très haute pureté* nécessaire au fonctionnement d'une pile représente une suite de techniques délicates, mais qui sont industriellement au point en France, comme elles le sont depuis plus longtemps en Angleterre et aux Etats-Unis.

Dans chacun de ces pays, le rôle de l'industrie est important, mais il revêt des formes différentes. Tandis qu'en Angleterre, Imperial Chemical Industries a joué un rôle considérable pendant la guerre, mettant au point les premiers procédés, c'est le Ministry of Supply qui, après la guerre, a construit puis géré avec les conseils de Imperial Chemical Industries les usines de production d'uranium et celles de préparation du plutonium. Aux Etats-Unis par contre, de multiples sociétés possèdent ou gèrent des usines de traitement de minerais et la préparation de l'uranium, comme toutes les étapes ultérieures, est aux mains de l'industrie privée parmi laquelle Dupont de Nemours et Carbone & Carbide ont joué un rôle prépondérant.

En France si l'industrie de production de l'uranium est encore aux mains de l'Etat, elle n'a pu être montée que grâce à l'aide de plusieurs sociétés: Société des Produits Chimiques des Terres Rares, Potasse et Engrais Chimiques, qui ont, suivant le cas, mis au point des procédés, construit et mis en route l'étape industrielle correspondante et peut-être dans l'avenir gèreront certaines des phases relatives à leur contribution antérieure.

Par contre la France ne s'est pas encore lancée dans l'énorme effort de la séparation des isotopes de l'uranium, obtenue avec succès aux Etats-Unis, puis en Angleterre, par diffusion gazeuse de l'hexafluorure d'uranium, entreprise qui se chiffre actuellement aux Etats-Unis par plusieurs milliards de dollars et qui a permis de faire

* Résumé d'une conférence présentée à l'occasion de l'assemblée annuelle de la Société Suisse des Industries Chimiques à St-Moritz, le 2 septembre 1954.

faire de très grands progrès à la chimie du fluor et de ses dérivés.

La production d'énergie à partir de l'uranium naturel nécessite la préparation d'autres matériaux qui jouent dans la pile le rôle de *ralentisseur de neutrons.* Le principal d'entre eux, et le plus difficile à préparer, est *l'eau lourde,* dont la Société norvégienne, la Norsk-Hydro a, par électrolyse fractionnée, le monopole de production en Europe et qui vaut près de un million de francs suisses la tonne. Dupont de Nemours et la Standard Oil ont mis au point des méthodes de préparation aux Etats-Unis de ce produit, dont le coût est grand en raison des consommations d'énergie nécessaire à sa séparation. L'Angleterre va construire en Nouvelle-Zélande une usine basée sur la *distillation fractionnée de l'eau* et utilisant l'énergie des geisers, tandis que la France se lance à son tour dans ce domaine; l'Office National des Industries de l'Azote et la Société l'Air Liquide ayant fondé la Société Française de l'Eau Lourde, qui va monter une usine de fractionnement d'hydrogène liquide. La diminution du prix mondial de l'eau lourde est susceptible d'une grande répercussion dans la construction des piles, car elle représente, par rapport aux deux autres *modérateurs possibles,* le *graphite* et le *béryl,* une source importante d'économie de neutrons.

La préparation du graphite nucléairement pur est au point aux Etats-Unis depuis la guerre et, plus récemment, en Angleterre puis en France, ou Péchiney le produit à un prix voisin de 5000 francs suisses la tonne. C'est aussi Péchiney qui s'occupe de la préparation de l'oxyde de beryllium nucléairement pur, dont on ignore encore jusqu'à ce jour les quantités nécessaires pour une pile atomique.

Une fois que la pile fonctionne, le problème le plus important en est l'évacuation de la chaleur. L'uranium doit être gainé, sans cela il serait attaqué par les fluides de refroidissement. Le problème de la tenue du gainage sous l'influence des cycles de température et sous l'action des radiations intenses des piles est peut-être le *problème technologique le plus important* de l'énergie atomique et l'on peut dire que si ce sont les progrès de la chimie qui influenceront l'économie du développement de l'énergie atomique, ce sont ceux de la métallurgie qui rendront cette nouvelle science plus rapidement utilisable. Les premiers métaux de gainage ont été l'aluminium et le magnesium, les métaux d'avenir sont le beryllium et surtout le zirconium qu'il faut au préalable débarrasser d'hafnium, métal voisin qui absorbe beaucoup les neutrons. Ici encore, en France comme aux Etats-Unis et en Angleterre, l'étude de la préparation de zirconium nucléaire se poursuit activement entre plusieurs sociétés industrielles dont Bozel-Malétra, Péchiney et Ugine.

La construction des piles atomiques ne relève plus de l'industrie chimique bien qu'aux Etats-Unis c'est Dupont de Nemours qui a construit les principales piles productrices de plutonium, celles de Hanford pendant la guerre et celles de Savannah actuellement. En France notre première grandes pile, celle de Marcoule dans la Vallée du Rhône, fonctionnera en 1956 ; elle est prévue pour 40000 kW, refroidie par air elle ne permettra pas de récupération de chaleur et produira une quinzaine de kilos de plutonium par an. Sa construction qui coûtera près de cent millions de francs suisses est assurée par un groupement d'entreprises constitué par les Ateliers et Forges du Creusot, l'Alsacienne de constructions mécaniques, Alsthom, Thomson-Houston et la Société Rateau.

Une usine d'extraction de plutonium correspondante permettra dans une installation entièrement contrôlée à distance l'extraction du plutonium des barres actives de la pile, en présence de radioactivité équivalente en radiation à des centaines de kilos de radium. Cette usine, qui coûtera quelques dizaines de millions de francs suisses, sera construite par Saint-Gobain, à partir d'un procédé mis au point au laboratoire du Commissariat à l'Energie Atomique et déjà éprouvé à l'échelle pilote.

La séparation du plutonium et sa transformation ultérieure en métal, la récupération de l'uranium exempt des produits de fission et l'élimination et le stockage des résidus radioactifs intenses sont parmi les problèmes les plus difficiles et les plus importants de la technique nouvelle.

Nous avons eu la chance en France que l'industrie ait compris le rôle qu'elle avait à jouer dans notre domaine ; sans l'aide qu'elle a apportée au Commissariat, celui-ci n'aurait pas pu créer en France, en si peu de temps, une industrie chimique complète du cycle de l'uranium, la seule de l'Europe Continentale de l'Ouest.

Les rôles du Commissariat et de l'industrie se complètent et même se chevauchent, car il n'est pas possible d'attendre que les études soient achevées pour passer au stade des réalisations, quand la notion de délai est aussi impérative qu'elle l'est dans un domaine qui évolue si rapidement. Le Commissariat à l'Energie Atomique se consacre surtout aux études de base, aux recherches de laboratoire et l'industrie, pour nous relayer et passer aux réalisations pratiques, collabore avec nous dès le stade de l'étude, avec une intimité analogue à celle qui existe dans une même société entre le laboratoire et le bureau d'études.

La condition essentielle du succès de telles collaborations est qu'elles se fassent dans un climat de confiance et d'estime mutuelles, climat qui s'est chaque fois d'autant mieux établi que les grands dirigeants des entreprises intéressées ont montré qu'ils étaient plus conscients de l'importance à longue échéance du domaine, et que c'est l'attrait de cet avenir, plutôt que celui de quelques bénéfices immédiats, qui les intéressait dans le travail en commun. L'intérêt et parfois l'enthousiasme à participer à notre développement manifestés par certains responsables d'organismes industriels, ont été souvent, plus que la compétence technique, à l'origine du choix qui a été fait de leur société. On peut dire que, dans l'ensemble, que ce soit dans des marchés

d'étude, des accords de production ou des contrats d'engineering ou de construction d'usine, les collaborations entre le Commissariat à l'Energie Atomique et l'industrie ont été efficaces et fructueuses.

Un des aspects intéressants de ces relations avec l'industrie est l'échange de stagiaires qui permet une meilleure connaissance mutuelle des problèmes et des difficultés de chacun, en particulier par les stages d'ingénieurs de sociétés privées dans nos laboratoires, pour les familiariser avec la chimie et l'alchimie de l'uranium, ainsi qu'avec l'extraordinaire monde nouveau des atomes radioactifs. Ainsi, l'industrie trouvera souvent, à la longue, des avantages techniques aux tâches entreprises pour nous, ne serait-ce que dans la formation de chercheurs susceptibles de manier facilement ce nouveau moyen d'investigation étonnant que sont les radioéléments artificiels formés dans la pile, et pour l'emploi desquels nous nous efforçons à notre tour de conseiller et d'aider au maximum les utilisateurs.

De nombreuses incertitudes techniques empêchent de faire des prédictions d'avenir sur le développement de l'énergie atomique qui prendra quelques décades. Il est difficile de se prononcer dès aujourd'hui, en particulier dans le choix pour les génératrices de l'avenir, entre l'uranium naturel ou l'uranium enrichi, entre les refroidissements par gaz sous pression (cas de la pile de Saclay et de la première centrale de production d'électricité en construction en Angleterre), par eau sous pression (première centrale américaine en construction par Westinghouse et par la Duquesnes Light Co., près de Pittsburgh), ou enfin par métaux fondus. La plus importante de ces incertitudes porte sur la fraction d'uranium naturel et peut-être plus tard de thorium qui pourra être utilisée dans les piles, en particulier dans celles dites *breeder, qui régénèreront autant de combustibles nucléaires qu'elles en ont consumé.*

Mais dès maintenant en se plaçant dans des hypothèses très probablement pessimistes, qui consisteraient à estimer que dans une centrale nucléaire on ne pourra transformer en chaleur que 1% de l'uranium et, que la transformation de cette chaleur en électricité se fera avec un rendement un peu moins bon que dans les centrales thermiques, on trouve que l'uranium au coût actuel est encore une source d'énergie quatre à cinq fois moins chère que le charbon.

Dans cette même hypothèse d'utilisation de 1% de l'uranium, il faudrait par an environ 200 tonnes d'uranium, valant environ 250000 à 300000 francs suisses la tonne de métal pur, pour produire en Suisse une quantité d'électricité de l'ordre de grandeur de la consommation suisse actuelle. Cette quantité d'uranium est probablement de l'ordre de 1 à 3% de la production mondiale actuelle d'uranium, qui croît sans cesse avec la mise à jour et le développement de nouveaux gisements.

Il est malheureusement impossible de prédire aujourd'hui à quel rythme les grands pays détenteurs et acheteurs d'uranium en divertiront de leurs utilisations militaires actuelles des quantités croissantes, en vue de la production d'énergie pacifique chez eux et à l'étranger. Mais en attendant, des pays comme la *France* et la *Suisse* ont des *tâches précises* qui sont les suivantes : la formation de spécialistes de cette nouvelle technique ; la construction d'une pile expérimentale envisagée par la Commission Atomique Suisse, pour laquelle la France est prête à fournir à la Suisse les quelques tonnes d'uranium métal nécessaires, en sera une des étapes indispensables, ainsi que la mise sur pied de collaborations avec des pays étrangers en sera une autre. Enfin, la nécessité de la création au sein des industries suisses et en particulier au sein de la belle industrie chimique suisse de véritables sections spécialisées dans certains problèmes de l'énergie atomique. S'il en est ainsi l'industrie chimique suisse jouera dans la grande industrie alchimique de l'uranium un rôle aussi important que celui qu'elle joue actuellement dans la chimie mondiale. Et il ne faut pas oublier que dans un domaine aussi révolutionnaire l'avenir est aux audacieux et que ce sont les pas qui auront été faits maintenant qui porteront leurs fruits dans dix ou vingt ans.

Fortschritte der Metallurgie der Eisenwerkstoffe*

Von Dr.-Ing. A. Keller

Escher Wyß Aktiengesellschaft, Zürich

(Schluß)

Behandlungsverfahren und Weiterverarbeitung

Auf dem Gebiete des *Warmwalzens* haben einige Fortschritte der letzten Jahre zu Qualitätsverbesserungen und Erhöhung der Wirtschaftlichkeit geführt, so die Entwicklung von Heißflämm-Maschinen zum maschinellen Putzen der Blöcke mit großer Geschwindigkeit mittels des Sauerstoffstrahles, wobei eine glatte und saubere Oberfläche entsteht[106], ferner bei der Knüppelherstellung durch Übergang von der Flach-Stauch-Kalibrierung auf die Quadrat-Rauten-Kalibrierung, wodurch Risse im Vorblock oder Knüppel weitgehend vermieden werden

* Der erste Teil dieses Fortschrittsberichtes ist erschienen in Chimia *8*, 245–55 (1954).

[106] E. Ritter und H. Didier, Schweißen u. Schneiden *4*, 364–70, 394–6 (1950).

können[107]. Um bei der Feineisenherstellung die auf der kontinuierlichen Vorstraße infolge der durch den Drall verursachten Werkstoffzerrungen und die dadurch verursachten Rißbildungen zu vermeiden, wurde eine entsprechende Mechanisierung entwickelt[108]. Beim Walzen von Formstahl kleinerer und mittlerer Abmessungen können dadurch Erfolge erzielt werden, daß beim Durchlaufen von Kaliber zu Kaliber um 180° gedrallt wird[109], währenddem bei Stabstahlwalzwerken zur Schonung der Walzgutoberfläche anstelle der bisher üblichen Drallführungen Rollendrallführungen verwendet werden[110]. Ein 1953 in Betrieb genommenes Planeten-Warmwalzwerk für Stahlband erlaubt, von einer Bramme in einem einzigen Durchgang auf einem Einzelgerüst in einer Vielzahl von Stichen bei sehr großer Verformung auf Bänder bis hinunter auf 1 mm zu gelangen, was dadurch erreicht wird, daß um zwei schwere Stützwalzen eine große Anzahl von kleinen Arbeitswalzen laufen (Planetenwalzen)[111]. Während bei den üblichen Warmbandstraßen der anfallende sehr feinkörnige Zunder, dessen Rückgewinnung infolge seines Eisengehaltes von etwa 72% aus wirtschaftlichen Gründen geboten ist, nur zu etwa 50% rückgewonnen werden kann, wurde in Amerika eine Einrichtung mit Absetzbecken und Kettenförderer geschaffen, welche die Rückgewinnung zu etwa 97% erlaubt[112]. – Neuzeitliche kontinuierliche Drahtstraßen werden ausnahmslos mit Wälzlagern ausgerüstet, welche ein leichtes Ein- und Ausbauen der Walzen, besonders bei Anwendung neu entwickelter Rahmen, gestatten, ferner leichte Wartung und Bedienung während des Walzens, betriebssichere Schmierung und Schutz gegen Eindringen von Fremdkörpern in das Lagergehäuse gewährleisten[113]. Zur Herstellung von Draht aus nichtrostenden Stählen mit einer doppelten stündlichen Erzeugungsmenge als bisher auf den offenen Drahtstraßen ist in Amerika eine Drahtstraße mit einer kontinuierlichen Fertigstrecke ausgerüstet worden, welche gestattet, mit einer Endgeschwindigkeit von 14,2 m/s zu arbeiten, so daß ein Knüppel vom Austritt aus dem Ofen bis zur beendeten Aufhaspelung bei 6,35 mm ⌀ nur 2 Minuten und 10 Sekunden benötigt[114].

Die Anwendung der Fortschritte der Elektrotechnik in den Walzwerken sowohl für die Zwecke des Warm- als auch des Kaltwalzens haben sich in den letzten Jahren sehr fördernd ausgewirkt. Es handelt sich hierbei z. B. um die Entwicklung der Rollgangmotoren[115], den Ersatz der Umformer für Blockstraßenantriebe durch den Gleichrichter[116] und durch Einführung der Maschinen-, elektronischen, magnetischen und elektrohydraulischen Verstärker sowohl zum Steuern als auch zum Regeln durch Gleichhaltung oder Veränderung der Spannung, des Stromes, des Drehmomentes oder der Drehzahl bei Walzenstraßenantrieben, wie z. B. bei Draht- oder Bandstraßen mit hoher Endgeschwindigkeit bis zu 30 m/s[117–122].

Das Gebiet des *Kaltwalzens* hat in den letzten Jahren eine gewaltige Entwicklung erlebt, welche in Amerika kurz vor dem Zeitraum der Berichtsperiode anhub. Infolge der sich beim Bandwalzen – Schmalband, Mittelband und Breitband – bietenden Möglichkeiten hat sich dieses stark auf Kosten des Blechwalzens ausgedehnt. Im Hinblick auf hohe Produktionsmengen geht die Entwicklungsrichtung in erster Linie auf große Bandbreiten zwischen 800 und 1200 mm hin, und Schmalband wird durch Spalten von Mittelband rationell erzeugt; die großen Bandbreiten betragen 2000 mm[123–125] und mehr. Als Anwendungsgebiete kommen hauptsächlich und in größten Mengen die Konservendosenfabrikation (Weißband), der Apparate- und der Karosseriebau in Frage. Die Entwicklung betrifft hauptsächlich die Leistungssteigerung, welche erzielt wird durch Erhöhung der Walzgeschwindigkeit, die bei Tandemgerüsten in der oberen Grenze bei 2000 m/min liegt, in der Ausnutzung des Vorteils eines starken Rückzugs im Band beim Kaltwalzen und in der Erhöhung der Ringgewichte bis auf 15 Tonnen, bei Karosserieblechen bis über 30 Tonnen. Hierbei können bei entsprechenden Kaltwalzstraßen die monatlichen Leistungen bis auf 60000 Tonnen gesteigert werden. Neben dem Vierwalzengerüst mit starken Haspelzügen nach beiden Seiten hat sich besonders das Sendzimir-Kaltwalzwerk mit 20 Rollen und sehr dünnen Arbeitswalzen durchzusetzen vermocht, und eine bemerkenswere Neuentwicklung ist das CMP-Walzwerk (von der Cold Metal Product Co., Youngstown), eine Weiterentwicklung des Kalt-Steckel-Gerüstes, bei welchem sehr geringe Dickenabweichungen erzielt werden können, z. B. bei einem Band von 200 mm Breite solche von nur ± 0,006 mm. Auch das Kaltwalzen von Bändern zu Blechprofilen hat in den letzten Jahren eine Entwicklung durchgemacht[126]. Das Kaltwalzen verdankt seine gewaltige Leistungssteigerung in erster Linie der sehr weitgehenden Mechanisierung und der Einführung elektrischer Steuer- und Regeleinrichtungen, wie sie bereits oben aufgeführt worden sind. Mit Hilfe von vollständig elektrisch gesteuerten und selbständig arbeitenden Lichtbogenbrennschweißern können mehrere Bänder miteinander verbunden werden, so daß ohne Beeinträchtigung durch die Schweiß-

[107] N. C. Rendleman, Iron Age *168*, 122–4 (1951).
[108] E. Schneider, Stahl u. Eisen *70*, 962–6 (1950).
[109] H. Steinacher, Stahl u. Eisen *72*, 1098–9 (1952).
[110] C. S. Lambert, Iron Steel Eng. *1951*, 79–88.
[111] G. Leder, Stahl u. Eisen *74*, 295–6 (1954).
[112] E. Spenle, Stahl u. Eisen *73*, 1141–8 (1953).
[113] T. Dahl, Stahl u. Eisen *70*, 543–52 (1950).
[114] E. T. Peterson und L. W. King, Iron Steel Eng. *26*, 99–109 (1949).
[115] H. E. Larson, Iron Steel Eng. *29*, 55–77 (1952).
[116] H. Bauer, Stahl u. Eisen *70*, 90–6 (1950).
[117] H. Opitz, Stahl u. Eisen *72*, 12–9 (1952).
[118] C. von Kissling, Stahl u. Eisen *72*, 165–74 (1952).
[119] H. Opitz, Stahl u. Eisen *73*, 1141–8 (1953).
[120] H. Nüsslin, Stahl u. Eisen *73*, 1148–55 (1953).
[121] G. Lemcke, Stahl u. Eisen *73*, 1156–61 (1953).
[122] W. R. Harris, Yearbook Amer. Iron Steel Inst. *1950*, 297–328.
[123] W. Harkort, Stahl u. Eisen *71*, 170–83 (1951).
[124] J. R. Powell, Iron Steel Eng. *28*, 73–6 (1951).
[125] F. K. Schefe, Iron Steel Eng. *19*, 103–8 (1951).
[126] K. Wallmann, Stahl u. Eisen *73*, 639–46 (1953).

stellen durchlaufend mit voller Walzgeschwindigkeit gearbeitet werden kann[127]. Die Kaltwalzhaspeln können in ihrer Beschleunigung und Verzögerung bei Einhaltung des erforderlichen Bandzuges derart geregelt werden, daß auch sehr kurze Anlauf- und Bremszeiten völlig beherrscht werden[128]. Um die Banddicke in den gewünschten Grenzen zu halten, erlauben die Steuer- und Regelgeräte ein genaues Einstellen der Walzgeschwindigkeit und ein selbsttätiges Nachregeln der Walzenanstellung oder des Bandzuges; das Messen der Banddicken erfolgt mittels Röntgen- oder Gammastrahlen, mittels Ultraschallwellen oder magnetischen Banddickenmeßgeräten, wobei der Meßgeräteimpuls die Nachregelung der Walzenanstellung oder des Bandzuges im entsprechenden Sinne bewirkt[129]. Beispielsweise ist ein berührungsloses Banddickenmeßgerät mit Röntgenstrahlen der General Electric Co. auf dem Markt, welches darauf beruht, daß die Intensität zweier gleichartiger Röntgenstrahlenbündel der gleichen Strahlenquelle, wovon das eine Bündel durch das zu messende gewalzte Band und das andere durch ein Bandstück der vorgeschriebenen Solldicke aus gleichem Werkstoff geht, miteinander verglichen werden[130]. Beim Messen von Kaltbändern im Bereich zwischen 0,2 bis 1 mm wird eine Röntgenröhrenspannung von 50 kV angewendet. Zur genauen Beherrschung des Dressierstiches (Nachwalzen) von geglühtem Kaltband in einem Abnahmebereich von 0,5 bis 3% entwickelte die Baldwin Instrument Corp. Ltd. ein Gerät, mit welchem durch einen Elektromagneten auf der Einlaufseite dem Band ein magnetisches Bild gegeben wird, welches auf der Auslaufseite entsprechend ausgewertet wird, so daß damit Abnahmeveränderungen von weniger als 1,0% auch bei dünnen Bändern beherrscht werden können[131].

Dem Kaltpilgern von Rohren wurde in den letzten Jahren vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt, und es wurden hierfür große, neuartige Maschinen entwickelt[132, 133] Mit Hilfe des Kaltpilgerns können dünnwandige Präzisionsstahlrohre großer Durchmesser bei hoher Oberflächengüte der Rohraußen- und Innenflächen mit einem Verhältnis von Wanddicke zu Außendurchmesser bis 1 zu 100 hergestellt werden, z. B. Rohre bis zu 406 mm Außendurchmesser. Es kann so auch eine starke Verfestigung des Werkstoffes erzielt werden, und es ist auch möglich, aus Metallen, wie z. B. Titan, Rohre herzustellen, welche nach dem üblichen Verfahren Schwierigkeiten bereiten.

Ein durch Kaltwalzen hergestelltes Spezialprodukt ist Band und Blech aus Eisenpulver[134]. Bei diesem vor einigen Jahren entwickelten Verfahren wird das Pulver oben auf ein Walzenpaar gegeben, während unten das endlose Band austritt. Wichtig hierbei ist die Formgebung der Walzen, Kornform- und Siebanalyse des Pulvers, Breite des Walzspaltes und Umdrehzahl der Walzen. Die erzielbaren Banddicken liegen bei 0,35 bis 0,75 mm. Das Sintern erfolgt während sehr kurzer Zeit bei einer Temperatur von z. B. 1400°; das so erzielte Produkt weist gute Tiefziehfähigkeit auf.

Das zum Kaltwalzen bisher verwendete Palmöl ist in letzter Zeit teilweise durch andere Schmiermittel ersetzt worden[135, 136]. Es können hiefür geeignete Mineralöle, gefettete Mineralöle, Emulsionen aus Wasser und Mineralölen usw., ferner tierische und verschiedene pflanzliche Öle verwendet werden, wie z. B. die in den USA entwickelten Schmiermittel mit den Bezeichnungen «1 B» oder «Rollene H», bei welchen größere Walzdrücke als beim Palmöl möglich sind.

Das *Ziehen* von Stangen und Draht wurde bereichert durch maschinelle Ausgestaltung der Ziehbänke und Einführung des Zweistangenzugverfahrens, Vervollständigung des Ziehwagens[137], durch Verbesserung der Verfahren und Instrumente zur Überprüfung der Ziehdüsen, z. B. nach dem Spiegelungsverfahren zum Messen des Öffnungswinkels, des Kegeltastnadelverfahrens zum Messen der Führungslänge, des optisch schreibenden Tastverfahrens zum Ausmessen von Längsschnitten[138, 139] und durch die Erkenntnis der günstigen Wirkung einer Kochsalzschicht als zusätzlicher Schmiermittelträger beim Ziehen legierter Stahldrähte, z. B. aus nichtrostendem Chromnickelstahl[140].

Auf dem Gebiet des *Schmiedens* stellen Neuentwicklungen dar: die Feinschmiedemaschine für Rundteile von Kralowetz, gebaut von den Von Roll'schen Eisenwerken in Bern, welche 3 um 120° versetzte Hämmer aufweisen und in senkrechter Anordnung des Werkstückes mit 1500 Schlägen in der Minute arbeitet[141], und die in Amerika gebaute Zwei-Wege-Presse, wobei mit den waagrechten Zylindern die geteilten Gesenke zusammengedrückt und mit den senkrechten Zylindern das Einpressen und Lochen vorgenommen wird[142]; erstellt wurde eine Presse mit 5000 Tonnen im senkrechten Zylinder und 2000 Tonnen in den beiden waagrechten Zylindern und geplant ist eine solche von 11 000 Tonnen im senkrechten und 6000 Tonnen in den Seitenzylindern. Weiterhin wurde unter der Bezeichnung «Coco-Impacter» eine neue Schmiedemaschine entwickelt, die sich besonders zur Herstellung von Massenartikeln, z. B. Gasturbinenschaufeln, Besteckteilen usw., eignet und mit zwei einander gegenüberliegenden preßluftbetriebenen Hämmern in waagrechter Lage arbei-

[127] R. W. Barnitz, Blast Furn. *38*, 649–55 (1950).
[128] W. E. Baltz, Stahl u. Eisen *73*, 1404–9 (1953).
[129] J. Billigmann, Stahl u. Eisen *73*, 1394–1404 (1953).
[130] H. S. Maxwell und C. W. Clapp, Iron Steel Eng. 70–5 (1949).
[131] O. Peltzer, Stahl u. Eisen *70*, 674 (1950).
[132] B. Brown, Iron Steel Eng. *30*, 80–6 (1953).
[133] K. W. Donle, Stahl u. Eisen *74*, 874–6 (1954).
[134] G. Naeser und F. Zirm, Stahl u. Eisen *70*, 995–1004 (1950).
[135] L. Bible, Iron Steel Eng. *30*, 149 (1953).
[136] W. R. Johnson, L. C. Kinney und J. M. Parks, Yearbook Amer. Iron Steel Inst. *1949*, 495–526.
[137] W. Lueg, Stahl u. Eisen *71*, 196 (1951).
[138] W. Lueg, Stahl u. Eisen *71*, 157–70 (1951).
[139] W. Lueg, Stahl u. Eisen *74*, 874–6 (1954).
[140] W. Lueg und A. Pomp, Stahl u. Eisen *70*, 977–84 (1950).
[141] A. Stodt, Stahl u. Eisen *72*, 704–6 (1952).
[142] W. Wawra, Stahl u. Eisen *73*, 1240–1 (1953).

tet[143]. Die Schmiedestücke werden an angeschweißten Tragstäben freischwebend in die Schmiedeebene gebracht. Die Maschine benötigt wie alle Gegenschlaghämmer kein besonderes Fundament. In materialmäßiger Beziehung ist die Erkenntnis von Bedeutung, daß die Schmiedbarkeit von vollständig oder teilweise austenitischen rostsicheren Stählen mit Nickel, Chrom, Molybdän und Wolfram beträchtlich verbessert werden kann, wenn Zusätze von Cer und Lanthan in Form von Mischmetall gemacht werden bis auf Gehalte von 0,08 bis 0,18% im Stahl, wobei sich die erforderlichen Cer- und Lanthangehalte nach dem jeweiligen Nickelgehalt zu richten haben[144].

Das *Strangpressen* von Profilen und Rohren aus Stahl auf hydraulischen Pressen hat sich infolge verschiedener Schwierigkeiten, insbesondere aber infolge des großen Werkzeugverschleißes durch den dem Stahl anhaftenden Zunder im Gegensatz zum Gebiet der Nichteisenmetalle, inbegriffen des Nickels, nur zögernd entwickelt. Die ersten Versuche gehen auf das Jahr 1925 zurück (Elektrostahlwerk Ugine); sie wurden jedoch erst erfolgreich, als 1940 durch SÉJOURNET als Schmiermittel Glas eingeführt wurde. In größerem Umfang wird aber erst seit 1951 nach diesem Verfahren gearbeitet, z. B. im Werk Beaver Falls von Babcock und Wilcox[145], wo auf einer liegenden 2500-Tonnen-Strangpresse mit einem Preßdruck von 250 at gearbeitet wird. Rohre werden aus auf einer Lochpresse gelochten Stücken von bis zu 200 mm Durchmesser und 710 mm Länge hergestellt, nachdem die Lochstücke bei einer Temperatur von 1200° durch Rollen auf einem Glastisch mit einer Glasschicht überzogen wurden. Die Gleichmäßigkeit der Wandstärke bei diesen Rohren soll besser sein als bei nach dem Mannesmann-Schrägwalzverfahren hergestellten. Die Außendurchmesser betragen 38–89 mm, die Längen 6–8 m und die Wanddicken bis hinunter zu 2,2 mm. An Materialien können alle Arten von Stählen, auch rostfreie, hochwarmfeste, ferner Wälzlagerstähle und Schnellautomatenstähle verarbeitet werden und sogar Metalle wie Reinmolybdän und Reintitan, die nach den üblichen Verfahren Schwierigkeiten bereiten.

Zur Erleichterung des *Kaltpressens* bei der Herstellung von Schrauben und Nieten kann neuerdings der hierfür benutze Draht mit einem selbstschmierenden Überzug durch Tauchen versehen werden, der bei der Durchführung des Kaltpressens die Anwendung von Ziehmitteln erübrigt[146].

Für das *Tiefziehen* wurde in Amerika ein Tiefziehstahl mit Vanadiumzusatz in der Höhe von etwa 0,05% entwickelt, wodurch auch unberuhigter Stahl seine Alterungsanfälligkeit und seine Neigung zu Seigerungen und Bildung von Fließfiguren verliert, ohne daß er den Nachteil des mit Aluminium beruhigten Tiefziehstahls, d. h. dessen Neigung zur Bildung von Oberflächenfehlern, aufweist[147].

Eine Entwicklung der letzten Jahre ist auch das *Fließpressen* bei Raumtemperatur von Stahl, welches sich besonders für die Herstellung von Hülsen eignet[148]. Für das Kaltfließpressen können sowohl Kohlenstoffstähle mit niedrigem und hohem Kohlenstoffgehalt als auch niedriglegierte Stähle verwendet werden; sie weisen auch nach dem Preßvorgang bei hoher, vom Verformungsgrad abhängiger Zugfestigkeit noch gute Dehnungswerte auf.

Wärmebehandlung

Als Vorteil wurde die geregelte Abkühlung der aus der Blockwalze kommenden Vorblöcke erkannt, da eine langsame, kontrollierte Abkühlung gegenüber derjenigen an Luft, namentlich bei Vorblöcken aus legiertem Stahl oder Stahl höherer Festigkeit die Gefahr der Bildung von Flockenrissen im Innern der Blöcke, welche den Stahl unbrauchbar machen, verringert. Je nach Querschnitt der Vorblöcke soll eine Abkühlzeit von 8–12 Tagen vorgesehen werden. Für die geregelte Abkühlung wurde der Herdwagen entwickelt, welcher eine hohe Anpassungsfähigkeit an den Arbeitsprozeß gewährleistet[149].

Das *Glühen* des Kaltbandes wurde entsprechend dem hohen Stand des Kaltwalzens in den letzten Jahren stark vervollkommnet, und zwar sowohl das Einsatzglühen, bei welchem Kaltbandringe, wie sie vom Walzwerk anfallen, zu mehr oder weniger hohen Säulen gestapelt werden, welche dann in Töpfen oder unter Hauben in einem neutralen oder leicht reduzierenden Gas geglüht werden[150–153], als auch das Durchlaufglühen, bei welchem ein oder mehrere Ringe von einer Haspeleinrichtung abgerollt werden, das Band in einer Lage durch einen langen Ofen durchgezogen und dabei weichgeglüht und nach Durchlaufen einer Kühlstrecke wieder zu Ringen aufgerollt wird[154,155]; dies letztere Verfahren gewährleistet eine besonders gleichmäßige Erwärmung. Bei der Topfglühung bewährte sich der Vierkammer-Topfglühofen mit Abgasumwälzung für Ringgewichte bis 2 kg/mm Bandbreite mit Einbau von Wärmeleitplatten, beim Haubenglühofen ein im Glühsockel eingebautes Gebläse, welches das unter der Haube befindliche Schutzgas mit großer Geschwindigkeit um jeden einzelnen Bund umwälzt, da der Wärmefluß nur von der Bandkante her möglich ist, so daß darauf geachtet werden muß, daß die Wärme sehr schnell und gleichmäßig in das Glühgut eindringt. Der Durchziehofen wurde dort als besonders

[143] H. C. HOOD, Steel Processing *38*, 553–5, 559 (1952).
[144] C. B. POST, D. G. SCHOPPSTALL und H. O. BEAVER, Proc. Electr. Furn. Steel Conf., Iron Steel Div., Amer. Inst. Min. Metall. Eng. *9*, 115–33 (1951).
[145] K. KREITZ, Stahl u. Eisen *73*, 728–31 (1953).
[146] W. E. HILL jun., Wire & Wire Products *25*, 1046, 1074–8 (1950).
[147] S. EPSTEIN und J. W. FRAME, Iron Age *166*, 158–63 (1950).
[148] T. E. LLOYD und E. S. KOPECKI, Iron Age *164*, 90–105 (1949).
[149] J. BURCH und F. CHARLES, Iron Steel Eng. *27*, 86–94 (1950).
[150] J. KEUTMANN und H. JUNIUS, Stahl u. Eisen *73*, 147–58 (1953).
[151] W. FEIGE und A. NEUHAUS, Stahl u. Eisen *73*, 139–47 (1953).
[152] O. MEURER und H. FECHNER, Stahl u. Eisen *73*, 158–65 (1953).
[153] E. SCHAUFF, Stahl u. Eisen *73*, 895–902 (1953).
[154] K. H. MUHR, Stahl u. Eisen *73*, 885–94 (1953).
[155] M. B. STONE und E. A. RANDICH, Metal Progr. *61*, 62–6 (1952).

günstig erkannt, wo geglühte Bänder verlangt werden, die höhere Festigkeitswerte, vor allem eine höhere Streckgrenze, aufweisen sollen und nicht ausgesprochenen Tiefziehbeanspruchungen ausgesetzt sind, und es wurde festgestellt, daß die im Durchziehofen geglühten Bänder die gleichen Festigkeitseigenschaften besitzen wie Bänder, die im Topf geglüht und bei geringen Verformungen nachgewalzt sind. Eine große Durchlaufofenanlage zum Glühen von Kaltbändern für die Weißblechherstellung[156] besteht hauptsächlich aus der Reinigungsanlage für das durchlaufende Band, einem Heißwasserspüler, einem Heißlufttrockner, einem Schlingenturm, einem Glühofen mit gasbeheiztem und elektrisch beheiztem Teil (Weichzone), Vorkühlkammer, Luftkühlturm und nochmaligem Schlingenturm und ab- und aufrollenden Haspeln. Eine Anlage zum Glühen von Weißblech, die im Sommer 1951 bei der Gary Sheet Co. der United States Steel Co. in Betrieb kam, arbeitet bei einer durchschnittlichen Dicke des Bandes von 0,25 mm, einer Breite von 760 mm und einer Geschwindigkeit von 300 m/min mit einer Leistung von etwa 30 t/h. Die Durchlaufzeit im gasbeheizten Teil ist 20 Sekunden und in der elektrisch beheizten Weichzone 15 Sekunden, wobei das Band in drei Schlingen, also sechsmal durch die einzelnen Teile läuft. Die ganze Anlage ist 95 m lang und weist bis zu 20 m über Hüttenflur auf. Der Ofen und die Kühlkammern enthalten ein Schutzgas von 93% N_2, 5% H_2 und 2% CO. – Zur Verwendung als Schutzgas bei der Weißbandherstellung sind verschiedene Zusammensetzungen entwickelt worden. Neu ist das NH-Gas, welches aus 1 – 5% H_2, Rest N_2, besteht. Dieses wird hergestellt aus dem aus einer Sauerstoffanlage anfallenden Stickstoff, welcher zusammen mit Ammoniak zur Verbrennung des restlichen Sauerstoffs über einen Katalysator geleitet wird[156]. Nach einer Trocknung wird Wasserstoff zugesetzt in einer Menge, daß eine Oxydation des Stahles ausbleibt.

Zum Glühen und Anlassen von Stäben mit Durchmessern zwischen 20 und 60 mm in kontinuierlicher Arbeitsweise hat sich die mit Netzfrequenz betriebene Induktionsanlage als anwendbar erwiesen[157]. Damit können die hohen Kosten der Erzeugung mittelfrequenten Stromes vermieden werden; das Verfahren ist sowohl für Stäbe aus unlegierten wie auch aus legierten Stählen anwendbar, wobei bei den günstigsten Stabquerschnitten ein Wirkungsgrad bis zu 70% erzielt werden kann. Das Glühen kaltverformter Stähle läßt sich befriedigend durchführen; dabei fällt die sehr geringe Verzunderung als Vorteil ins Gewicht, und gute Ergebnisse werden auch erhalten beim Anlassen gehärteter Stähle, besonders bei mittleren und höheren Festigkeitsstufen. – Um Stahl mit stets gleichbleibender Bearbeitbarkeit für die Massenfabrikation zu erzielen, ist es notwendig, ein gleichmäßiges Glühgefüge mit rein kugeligem Zementit anzustreben. Dieses ist erforderlich z. B. für die Stähle für Wälzlager, wie auch bei Bau- und Werkzeugstählen. Hierfür wurde ein neuartiges Glühverfahren, nämlich das «Glühen mit isothermischer Rückumwandlung» entwickelt, welches in einem kurzen Halten bei Temperaturen oberhalb Ac_1 bis zu 60° über Ac_3 mit nachfolgender beliebig schneller Abkühlung auf Ar_3 bis Ar_1, isothermischem Halten bei zweckmäßiger Temperatur bis zum Ablauf der Rückumwandlung und anschließend beliebiger Abkühlgeschwindigkeit besteht[158]. Bisher hat es sich besonders bei legierten Stählen mit über rund 0,5% C und unlegierten übereutektoidischen Stählen bewährt. – Einen günstigen Einfluß auf den Korrosionswiderstand verzinkter Stähle gegenüber Witterungseinflüssen bildet ein nachträgliches Glühen bei Temperaturen bis zu 650°, da sich hierbei außer den üblichen Hartzinkschichten ein zinkhaltiger Eisenmischkristall ausbildet, bei dessen Vorhandensein dann unter der Einwirkung der Witterungseinflüsse ein besonders gut schützender dunkler Belag entsteht[159]. – Zur Glühbehandlung von Eisenpulver für die Eisenpulvermetallurgie unter reduzierenden Bedingungen zwecks Beeinflussung der Gehalte an Sauerstoff und Kohlenstoff wurde ein besonderes Behandlungsverfahren entwickelt, bei welchem, im Gegensatz zum bisher üblichen Verfahren, bei dem das Eisenpulver, in flache Behälter geschüttet, längere Zeit höherer Temperatur und der Einwirkung eines Reduktionsgases ausgesetzt bleibt, nach einem Wirbelreduktionsverfahren gearbeitet wird, bei welchem das Reduktionsgas von unten durch die Bodenplatte und durch das in dauernder Wirbelbewegung zu reduzierende Pulver bläst, wodurch sich eine schnelle und gleichmäßige Behandlung vollzieht und das Zusammensintern der Pulverteilchen während der Reduktion vermieden wird; der Sauerstoffgehalt erniedrigt sich so von 3 auf 0,4%, die Temperatur beträgt weniger als 1000°[160].

Bei der *Vergütung* der Stähle lieferte der Stirnabschreckversuch nach W. E. Jominy zur Kenntnis der Abschreckhärtbarkeit, d. h. der Neigung zur Umwandlung in der Martensitstufe, einige wichtige Erkenntnisse, wie z. B. die Tatsache, daß bei einer und derselben Stahlzusammensetzung, jedoch verschiedenen Schmelzungen, beträchtliche Härtbarkeitsunterschiede vorhanden sind[161]. Eine gewisse Anwendbarkeit zur Behandlung von Schnellarbeits-, Werkzeug- und Einsatzstählen hat die Tieftemperaturbehandlung (unter 0°) als «Nachhärtung» zur Umwandlung des nach dem Abschrecken erhalten gebliebenen Restaustenits in Martensit gefunden, wenn auch bei diesem Behandlungsverfahren noch mehrere strittige Punkte übriggeblieben sind[162]. Auf Grund von Versuchen ist das Härten und Vergüten von unlegierten und legierten Stählen ohne die Anwendung

[156] J. R. Trimble und J. E. Hill, Iron Steel Eng. *28*, 70–3 (1951).
[157] H. Krainer, M. Kroneis und F. Raidl, Stahl u. Eisen *71*, 880–8 (1951).
[158] E. Theis, Stahl u. Eisen *72*, 123–33 (1952).
[159] S. E. Hadden, Iron Steel Inst. *171*, 121–7 (1952).
[160] H. Siepmann, Stahl u. Eisen *73*, 360–4 (1953).
[161] H. Schottky, Stahl u. Eisen *70*, 909–25 (1950).
[162] E. Kunze, Stahl u. Eisen *70*, 227–33 (1950).

von Öfen, sondern mit Hilfe von Flammen und entsprechenden Vorrichtungen, welche ein gleichmäßiges Erwärmen im Durchlaufverfahren mit sofort anschließendem Abschrecken erlauben, für Querschnitte bis zu 80 mm und bei genügender Durchhärtung möglich[163]. Nach dieser Methode – Linien- oder Umlauf-Vorschubverfahren – ist auch ein Anlassen mit Flammen möglich. Die durchgeführten Vergütungen betreffen Stabstahl, Rohre, Bleche und Trägerprofile, und als Vorteil dieser Behandlungen mit Flammen ergaben sich überaus kurze Behandlungszeiten, jedoch immerhin ein ins Gewicht fallender Sauerstoffverbrauch.

Oberflächenreinigung

Auf dem Gebiet des *Putzens* hat sich das Brennputzen, insbesondere das Pulver-Gußputzen, in den letzten Jahren entwickelt, wobei anstatt, wie bisher üblich, durch Meißeln und Schleifen das Putzen und Nacharbeiten von Stahl und Guß mit Autogen-Geräten unter Pulverzusatz, welcher eine genaue Regulierung der Eisenverbrennung gestattet, erfolgt. Ursprünglich wurde das Pulververfahren zum Schneiden, Putzen und Flämmen von nichtrostenden Stählen entwickelt, doch haben sich die Vorteile seiner Anwendung auch für Guß erwiesen, wo z. B. neben den Gußtrichtern, Steigern, Graten, dem angebrannten Formstoff, Kühlstützen und Kernstützen auch Sandeinschlüsse und Werkstoffehler, wie z. B. Risse, entfernt werden können[164].

Zum *Entzundern* wurde das Schmelzflußverfahren entwickelt, besonders zur Anwendung auf austenitische nichtrostende Stähle und Chrom-Nickel-Heizleiterlegierungen, wobei entweder nach dem Dupont- bzw. Natriumhydrid-Verfahren, bei dem dem Entzunderungsbad Ätznatron, metallisches Natrium und Wasserstoff zugeführt werden, gearbeitet wird, oder nach dem Hooker- bzw. Virgo-Verfahren, bei welchem dem Entzunderungsbad ein oxydierendes Salz, wie Natriumnitrat oder Permanganat, beigefügt wird. Nach dieser Behandlung (bei 370 bzw. 425–540°) wird im Wasserbad abgeschreckt; nach diesen Verfahren ergibt sich ein chemisches und mechanisches Auflockern des Zunders, so daß nur noch ein verhältnismäßig kurzes Nachbeizen zur vollständigen Entfernung desselben erforderlich ist[165]. Besonders vorteilhaft hat sich auch die mechanische Entzunderung von Walzdraht und Bandstahl erwiesen[166–168], wozu auf den Entzunderungsmaschinen der Draht oder das Band über Rollenpaare geführt wird, welche ein Knicken des Gutes und damit ein Brechen und Niederfallen des Zunders bewirken. Bei der Drahtbehandlung erfolgt nach dem Auslauf aus den Rollen ein Durchgang durch Bürsten, welche den noch vorhandenen Zunder mechanisch beseitigen, so daß eine Entfernung des Zunders bis auf 99% erreicht werden kann. Diese Entzunderungsmaschinen können unmittelbar vor den Ziehmaschinen aufgestellt werden. Bei der Drahtentzunderung erspart die mechanische Entzunderung das Beizen vollständig, bei der Bandstahlentzunderung ist ein Nachbeizen noch erforderlich. Durch das Knicken entsteht eine gewisse Kalthärtung der Oberfläche, die jedoch nicht nachteilig ins Gewicht fällt. Das Entzundern von Bandstahl wird bis auf eine Dicke von etwa 0,6 mm hinunter und bis zu einer Bandbreite von 1070 mm durchgeführt.

Beim *Beizen* wurden die hauptsächlichsten Anstrengungen darauf gerichtet, im Zusammenhang mit den neuzeitlichen Walzwerken und den von ihnen geforderten Durchlaufbeizen ein kontinuierliches Erneuern bzw. Aufarbeiten der Beizen zu erzielen[169, 170]. Bisher wurden die Bäder weitgehend ausgebraucht; beim Durchlaufbeizen hingegen ist ein stets gleicher Gehalt an Schwefelsäure und Eisensulfat erforderlich, und die sichere Gewährleistung der Erzeugungsmenge ist von größerer Bedeutung als die Kosten der zum Beizen gebrauchten Säure. Bei den ausgearbeiteten Aufarbeitungs- und Rückgewinnungsverfahren wird das Eisensulfat nach bestimmten Methoden abgeschieden, aus diesem die Schwefelsäure über die Gasphase wiedergewonnen und das entstehende Eisenoxyd zur Eisenherstellung verwendet.

Oberflächenschutz

Das elektrolytische Verzinnen bei der Weißblechherstellung hat sich von Amerika her, wo bereits 1949 in den USA 1990000 Tonnen elektrolytisch verzinntes Weißblech hergestellt wurden, in den letzten Jahren auch in Europa eingeführt[171, 172]. Dieses Verfahren hat gegenüber dem bisher üblichen Feuerverzinnen den Vorteil dünnerer Schichten und damit eines geringeren Zinnverbrauchs. Ferner ist es möglich, die Dicke der Zinnauflage den jeweils verschiedenen Anforderungen anzupassen, indem Weißbleche mit beliebig dicker Zinnauflage bis hinunter zu außergewöhnlich dünnen Schichten hergestellt werden können, was bei der Feuerverzinnung nicht in einer wirtschaftlich befriedigenden Weise gelungen ist. Währenddem bei feuerverzinntem Weißblech die Schicht eine Dicke von etwa 2 μ und damit eine Zinnauflage von 14,7 g/m² aufweist, wird in Amerika z. B. für die Außenseite der Konservendosen eine Dicke von 0,4 μ, entsprechend einer Zinnauflage von 2,9 g/m² für ausreichend gehalten. Nach dem galvanischen Verzinnen ist die Schutzschicht aus einer Vielzahl von Kristallen, die unter sich und mit dem Grundmetall nur wenig Zusammenhalt haben, aufgebaut, so daß die

[163] W. Bühler und H. W. Grönegress, Stahl u. Eisen *71*, 343–7 (1951).
[164] M. E. Holub, Blast Furn. *40*, 1197–9 (1952).
[165] H. C. Schmidt, Wire & Wire Products *25*, 1050–1, 1085–9 (1950).
[166] J. Peignier, Wire & Wire Products *25*, 649–50, 693–4 (1950).
[167] W. Zwierz, Stahl u. Eisen *71*, 1133–7 (1951).
[168] J. I. Greenberger, Iron Steel Eng. *28*, 95–101 (1951).
[169] E. L. Bartholomew, Steel *127*, 68, 70, 72 (1950).
[170] L. C. Kinney und J. M. Parks, Yearbook Amer. Iron Steel Inst. *1949*, 495–526.
[171] V. Seul und R. Mintrop, Stahl u. Eisen *70*, 1154–66 (1950).
[172] W. R. Lewis, Métaux et Corrosion – Ind. *28*, 175–83 (1953).

Schicht wenig dicht und zudem matt ist, weshalb es erforderlich ist, unmittelbar nach dem Aufbringen schnell bis zum Schmelzpunkt zu erwärmen, wodurch, ähnlich wie beim Feuerverzinnen, die Bildung einer eigentlichen Legierungsschicht eintritt. Hierbei schließen sich die Poren und die Schicht wird blank wie bei Feuerverzinnung. Als Beispiel sei eine vor einigen Jahren bei der Weirton Steel Co. eingerichtete Anlage erwähnt, welche bei einer Geschwindigkeit von 600 bis 760 mm/min jährlich eine Menge von 800000 Tonnen verzinnt[173]. Das Aufschmelzen des Zinnbelages erfolgt induktiv, und am Schlusse der Behandlung wird noch ein elektrostatisches Einfetten vorgenommen.

Schweißen

Auf der Seite der *Werkstoffe* brachten bei den Baustählen sowohl die neueren Prüfmethoden zur Erforschung des Trennbruchverhaltens als auch die Entwicklung auf dem Gebiete der windgefrischten Stähle beachtliche Fortschritte. Je nach zu verschweißender Dicke der Bleche bzw. Profile kann Thomasstahl mit einer Begrenzung des Phosphor-, Schwefel- und Stickstoffgehaltes verwendet werden, oder es muß, bei größeren Dicken, Siemens-Martin- oder nach einem verbesserten Verfahren erzeugter Windfrischstahl zur Anwendung gelangen[174]. Die *Elektroden* sind durch die Einführung der kalkbasischen Umhüllung wesentlich verbessert worden[175]. Im Gegensatz zu den sauren Elektroden besitzen die kalkbasischen kalkspathaltige Umhüllungen mit z. B. Flußspat als Flußmittel und mit einem zweckmäßigen Anteil an Ferrolegierungen. Obschon der Gedanke der Anwendung einer solchen Umhüllung schon mehr als dreißig Jahre alt ist, mußten verschiedene Voraussetzungen erfüllt werden, um die heutige Qualität zu erreichen. Die chemische Zusammensetzung des niedergeschmolzenen Schweißgutes entspricht der eines Siemens-Martin-Stahles guter Reinheit und hoher Gasarmut, wobei insbesondere der niedrige Wasserstoffgehalt für das Ausbleiben von Unternahtrissen von Bedeutung ist; bei Verwendung saurer Elektroden für geschweißte Teile hoher Festigkeit können infolge Diffusion von Wasserstoff in die Übergangszone Unternahtrisse auftreten. Eine Eigenheit der kalkbasischen Umhüllung ist ihre Neigung zur Fleckenbildung (Fischaugen, Fish Eyes), welche bei Zug- und Biegeproben sichtbar werden, doch zeigt es sich, daß diese Erscheinung nach einigen Wochen nach Durchführung der Schweißarbeit oder nach Vornahme einer Glühbehandlung verschwindet. Kalkbasische Elektroden geben z. B. ein Schweißgut mit der Zusammensetzung 0,11% C, 0,72% Si, 0,77% Mn, 0,029% P, 0,027% S, 0,00026% H_2 und 0,031% O_2 bei mechanischen Werten von 43,3 kg/mm² Streckgrenze, 49,1 kg/mm² Zugfestigkeit, 32% Dehnung ($L = 5d$), 62,7% Brucheinschnürung, 14,8 mkg/cm² Kerbzähigkeit (DVM-Probe) bei 20°, 13,7 bei 0°, 12,4 bei −30°, 5,1 bei −70° und 8,6 mkg/cm² im gealterten Zustand bei Raumtemperatur. Die kalkbasischen Elektroden eignen sich sowohl zum Schweißen von gewöhnlichen Stählen als auch von solchen mit erhöhter Festigkeit, doch ist es erforderlich, das Pressen der Umhüllungsmasse bei hohem Druck vorzunehmen, um sie so weit wie möglich feuchtigkeitsunempfindlich zu machen; bei einem Feuchtigkeitsgehalt von mehr als 1,4% beim Gebrauch besteht die Gefahr der Porenbildung. Schon bei Lagerung von wenigen Stunden an der Luft kann dieser kritische Feuchtigkeitsgehalt überschritten werden, so daß es erforderlich ist, die Elektroden vor der Verwendung in einem Ofen während 2 Stunden bei 200° zu trocknen. Als *Verfahren* wurde vor allem die Union-Melt-Methode (Ellira-Verfahren) weiter entwickelt, bei welcher der Lichtbogen unter der Schicht eines geeigneten Pulvers brennt (verdeckte Lichtbogenschweißung, Submerged arc-welding-process). Gegenüber früher werden die Schweißbedingungen so gewählt, daß das Schweißgut an der Oberfläche, wo es zuletzt erstarrt, die breiteste Ausdehnung hat, so daß die Gefahr der Rißbildung in der Mitte der Schweißraupe verringert wird[176, 177]; außerdem wird bei Blechdicken von mehr als 50 mm von der früher üblichen Zweilagenschweißung abgegangen unter Anwendung der Viellagenschweißung, was zwar bei einer Qualitätsverbesserung eine gewisse wirtschaftliche Einbuße bedeutet. Vorteilhaft ist die Anwendung der Doppelkopf-Ellira-Schweißung, welche mit zwei hintereinander laufenden Elektroden, die mit verschiedener Stromstärke betrieben werden, durchgeführt wird, was eine Verringerung der Rißbildung und eine Erhöhung der Kerbzähigkeit zur Folge hat. Von besonderem wirtschaftlichem Vorteil ist auch das kürzlich entwickelte Sigma-Verfahren, mit welchem bei großer Schmelzleistung und hohen Strömen außer Leichtmetallen auch rostfreie Stähle und, unter Bedingungen, auch Baustähle geschweißt werden können. Hierbei tritt aus einer Pistole der von einer Rolle abgewickelte Draht mit elektronisch gesteuertem Vorschub und gleichzeitig die zur Erzeugung einer Schutzgasatmosphäre an der Schweißstelle erforderliche Menge Argon aus; letzteres, je nach dem zu schweißenden Material, mit hoher Reinheit oder mit Zusatz einiger Prozente Sauerstoff. Das *Widerstandsschweißen* bei der Rohrherstellung ist zu einem so hohen Stand entwickelt worden, daß das geschweißte Rohr dem nahtlosen praktisch als gleichwertig gesetzt werden kann, bzw. diesem hinsichtlich Toleranzen, Gleichmäßigkeit in der Wandstärke und Oberfläche überlegen ist. Anlagen zum Schweißen von Rohren mit 25–50 mm ⌀ bzw. 50 bis 115 mm ⌀ [178] arbeiten so, daß aus Bandstahl auf kaltem Wege ein Schlitzrohr geformt wird, wobei der Schlitz

[173] W. Fackert, Stahl u. Eisen *71*, 198–200 (1951).
[174] H. Buchholtz, Schweißen u. Schneiden *2*, 23–32, 51–5 (1950).
[175] C. D. Rop und H. Schmidt, Stahl u. Eisen *73*, 1212–3 (1953).
[176] M. Komers, Stahl u. Eisen *71*, 1225–32 (1951).
[177] L. C. Stiles und D. H. Carry, Welding J. *29*, 1065–9 (1950).
[178] J. S. Blair, Trans. Inst. Welding *16*, 117–26 (1953).

beim Durchleiten eines Schweißstromes sich an den Kanten infolge des Übergangswiderstandes bis zur Schweißhitze erwärmt und kräftig zusammengepreßt wird. Der Schweißteil besteht aus umlaufenden Kupferelektroden, welche den Schweißstrom in der Höhe von etwa 40000 A beidseitig der Naht zuführen. Die Spannung beträgt 4–6 V und die Frequenz 200 oder 350 Hz, wodurch sich eine gegenüber Netzfrequenz größere Durchlaufgeschwindigkeit infolge dichterer Folge der Schweißpunkte ergibt. Der Schweißtransformator läuft hierbei mit den Elektroden um, so daß nur der Primärstrom mit seiner geringeren Stärke über Schleifringe zugeführt werden muß. Nach dem Schweißen wird der innen und außen entstehende Schweißgrat durch ein spanabhebendes Werkzeug abgeschabt, die Rohre durchlaufen ein Kaliberwalzwerk und werden schließlich zur Verbesserung des Gefüges in der Schweißnahtzone in einem Durchlaufofen unter Schutzgas normalgeglüht. Durch Zusammenschweißen der Enden der Bandstahlringe entsteht ein Band ohne Ende, und der Schweißprozeß kann kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 36 m/min durchgeführt werden. Auch große Rohre bis zu einem Außendurchmesser von 400 mm können nach dem Widerstandsschweißverfahren hergestellt werden[179], wobei die Blechstreifen zuerst eine Rollenrichtmaschine durchlaufen, dann eine Schere zum Besäumen der Kanten, ein Sandstrahlgebläse zum Reinigen der Kanten, ein Walzwerk zum Biegen bis zum Schlitzrohr, hernach die Widerstandsschweißanlage, wo mit einem Strom von etwa 125000 A verschweißt wird. Nach Wegputzen von Innen- und Außengrat durchläuft das Rohr ein Maß- und Richtwalzwerk und gelangt alsdann in die Prüf- und Aufweitmaschine, wo durch Druckwasser von bis 387 at eine Beanspruchung über die Streckgrenze hinaus erzeugt wird und das Rohr dadurch eine Aufweitung von etwa 6 mm im ø erfährt, was zugleich einen sehr scharfen Abpreßversuch darstellt. Die Herstellungsgeschwindigkeit beträgt 4,6 bis 8,3 m/min. – Für das *Brennschneiden* von nichtrostenden Stählen wurde ein Verfahren entwickelt, welches, im Gegensatz zu den bisher üblichen mit Einblasen von Eisenpulver arbeitenden, Natriumcarbonat mit einem Zusatz von 1–1,5% $Ca_3(PO_4)_2$ verwendet[180]. Auch kann das Argonarc-Verfahren zum Brennschneiden herangezogen werden, wobei gleichzeitig mit dem Zünden des Lichtbogens Sauerstoff durch die hohle Elektrode der Schnittfuge zugeführt wird.

Spanabhebende Bearbeitung

Die Entwicklung ging hauptsächlich auf dem Wege der Verbesserung der Maschinen vor sich, z. B. unter Ausnützung der Erkenntnis, daß die hochwertigen Schneidmetalle am besten ausgenützt werden können, wenn die Maschinen- und Werkzeugschwingungen so klein wie möglich gehalten werden, wodurch es bei Anwendung von besonders starren Drehbänken möglich ist, die Bearbeitungszeit von Walzen um 50–60% zu senken oder durch Einsatz von großen Automaten Eisenbahnradscheiben bei Serienherstellung in 15,6 Minuten gegenüber früher 57 Minuten beidseitig zu bearbeiten[181, 182].

Werkstoffe

Vorgespannte *Stahldrähte* oder Seile erleiden im Laufe der Zeit eine Dehnung, bzw., bei gleichbleibender Einspannlänge, einen Spannungsverlust. Ein Stahldraht mit einer beispielsweisen Zusammensetzung von 0,80% C, 0,21% Si, 0,58% Mn und einer Zugfestigkeit von 175 kg/mm² zeigt bei einer Vorspannung von 120 kg/mm² nach 1000 Stunden einen Spannungsverlust von 10 kg/mm²[183]. Wesentlich ist die Erkenntnis, daß durch Vorrecken und Anlassen die Dauerstandfestigkeit gezogener Stahldrähte erhöht werden kann.

Die *Automatenstähle*, welche üblicherweise einen Schwefelzusatz von etwa 0,2% S enthalten, werden neuerdings zur Verbesserung der Bearbeitungseigenschaften mit einem Bleizusatz hergestellt, doch ist diese Maßnahme in Amerika nicht besonders beliebt, da sie erhöhte Putzkosten verursacht und weil die Herstellung und Verarbeitung bleihaltiger Stähle gesundheitsschädlich ist[184]. Es wurden neue Automatenstähle entwickelt, bei welchen der Kohlenstoffgehalt durch Verwendung eines C-armen Ferromangans niedrig gehalten wird, was ein ruhiges Vergießen und damit eine gleichmäßige Verteilung der Sulfideinschlüsse in submikroskopischer Größe zur Folge hat und damit eine gute Bearbeitbarkeit.

Für die *Flammen-*, *Induktions-* und *Tauchhärtung* wurden bestimmte Stähle festgelegt und in den USA, in England und Deutschland durch Normung gestützt. Bei ihrer Auswahl gelten nicht die gleichen Überlegungen wie für die Vergütungsstähle, da insbesondere auch die Forderungen nach Härte und Tiefe der Randschicht gebührend berücksichtigt werden müssen[185]. Es wurden besonders unlegierte Stähle mit Kohlenstoffgehalten von 0,35–0,56%, Mangan-, Mangansilicium-, Chrom- und Chrommolybdän-Stähle, ferner, für Spezialfälle, weitere Stähle entwickelt.

Die Herstellung von *Borstählen* ist in den letzten Jahren stark gefördert worden, vor allem infolge des vorübergehend herrschenden Mangels an Nickel und Molybdän, und insbesondere in den USA. Doch dürfte die spezifische Bedeutung der Borstähle auch bei Vorhandensein genügender Mengen Nickel und Molybdän bestehen bleiben, wenn auch ihre Bedeutung und Aussichten gelegentlich überschätzt worden sind. Sie wer-

[179] W. Janssen, Stahl u. Eisen *72*, 626–9 (1952).
[180] C. W. Powell, Welding Res. Counc. *1950*, 308–10.
[181] H. Opitz, J. Kob und H. Hucks, Stahl u. Eisen *72*, 1125–9 (1952).
[182] A. Kuhlewind, Stahl u. Eisen *72*, 1129–31 (1952).
[183] G. T. Spare, Wire & Wire Products *27*, 1058–61, 1119–20 (1952).
[184] F. T. Kent, Iron Age *165*, 79–81 (1950).
[185] H. Voss, Stahl u. Eisen *71*, 1037–40 (1951).

den verwendet[186–190] für den Ersatz von Manganstählen und zur Einsparung von Legierungselementen, welche bei einem Borgehalt zwar nicht überflüssig werden, deren Gehalte jedoch etwas reduziert werden können. Der Zusatz von Bor im Stahl hat vorwiegend den Zweck, die Härtbarkeit zu steigern; die günstigsten Zusätze betragen 0,001–0,003%, wobei für Elektrostähle und kohlenstoffarme Stähle 50% höhere Mengen erwünscht sind. Die oberste Grenze hinsichtlich der Wirkung scheint bei 0,007% zu liegen. Eine direkte Wirkung von Bor auf die Festigkeitseigenschaften besteht nicht und ebensowenig tritt eine Verbesserung des Korrosionswiderstandes oder der Warmfestigkeitseigenschaften ein. Bor ist kein Carbidbildner, sondern setzt in ähnlicher Weise wie Molybdän und Nickel die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit herab. Es zeigt sich jedoch, daß die niedriglegierten borhaltigen Stähle den höherlegierten borfreien Stählen nicht unbedingt gleichwertig sind und daß Bor hinsichtlich der Anlaßbeständigkeit weder Molybdän noch Vanadin zu ersetzen vermag. Ein zweckmäßiges Verwendungsgebiet der Borstähle ist bei Stücken geringerer Abmessungen im Fahrzeugbau gegeben zur Herstellung von Achsen, Wellen, Kurbelwellen, Torsionsstäben, Zahnrädern, Schrauben, Schraubenschlüsseln usw. In den USA erfaßt die Normung bereits eine große Anzahl borlegierter Stähle. Die Angaben über die Produktion schwanken stark, z. B. für die Zeit bis Mitte 1951 zwischen 410000 und 2 Millionen Tonnen, und es bleibt abzuwarten, ob die in den USA gehegten Erwartungen einer weitgehenden Umstellung auf Borstähle wirklich erfüllt werden. Der Zusatz des Bors in das Bad erfolgt entweder in Form von Ferrobor oder besonderer Legierungen, wie z. B. der Legierung Silcaz, welche die ungefähre Zusammensetzung 0,52% B, 6,9% Al, 1,5% C, 8,8% Mn, 37,6% Ni, 8,8% Ti und 4,2% Zr, Rest Eisen aufweist. Wirksam im Stahl ist lediglich das im Mischkristall gelöste Bor, während Boroxyd und Bornitrid, welche Verbindungen bei der Borzugabe unter Abbindung des Sauerstoffs und des Stickstoffs gebildet werden, keine Wirkung ausüben. Von besonderer Bedeutung scheint der Stahl «Fortiweld» zu sein, welcher bei etwa 0,5% Mo und einem B-Gehalt von 0,003% gegenüber borfreiem Material eine um 15–20 kg/mm² erhöhte Zugfestigkeit und ein stark erhöhtes Streckgrenzenverhältnis (von 57% auf 85%) aufweist. Ein gewisser Nachteil des Stahles ist die Tatsache, daß mit steigenden Querschnitten die Kerbzähigkeit, wahrscheinlich infolge von Ausscheidungen, stark abfällt[190].

Die Herstellung *laugenrißsicherer Stähle*, die bisher auf der Basis eines Aluminiumzusatzes erfolgte, wurde erweitert durch die Einführung von titan- oder tantalniob-haltiger Stähle, welche neben ihrer Laugenbeständigkeit weitere Vorteile gegenüber den aluminiumhaltigen Stählen aufweisen[191]. Bei der Legierungsbemessung ist eine zweckmäßige Abstimmung des Legierungsgehaltes mit dem Kohlenstoffgehalt erforderlich, nämlich bei Ti-legierten auf ein Verhältnis Ti : C von 8,4 und bei Ta-Nb-legierten auf ein Verhältnis Ta/Nb : C von 11,5. Solche Stähle können auch ohne Einbuße an Laugenbeständigkeit wärmebehandelt und geschweißt werden. Die Ermittlung der Laugenbeständigkeit erfolgt üblicherweise mit der Bügelprobe nach J. A. Jones, oder, bei Rohren, durch Aufdornen eines Ringes und mechanischer Beanspruchung in kochender Calcium-Ammonium-Nitrat-Lösung als Korrosionsmedium.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für *Titanstähle* ergibt sich bei Ersatz von Mangan durch Titan bei der Stahlerzeugung zum Abbinden von die Qualität beeinträchtigenden Elementen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Kohlenstoff, wobei z. B. eine Entschwefelung erst erfolgt, wenn nach vollendeter Desoxydation der zurückgebliebene Titangehalt des Stahles über 0,025% liegt[192]. Derart behandelte Stähle zeigen ein besseres Verhalten beim Walzen, und zudem vermindert ein Gehalt von 0,10–0,20% Ti im Stahl die Alterungsanfälligkeit.

Bedeutungsvolle Erkenntnisse über die *warmfesten Stähle* lieferten langzeitige Versuche von 30000 Stunden Dauer an niedriglegierten Molybdän-, Chrom-Molybdän- und Chrom-Molybdän-Vanadin-Stählen[193] bei 500°. Diese Zeitstandversuche zeigten, daß die Erhöhung der Zugfestigkeit bei Raumtemperatur durch entsprechende Vergütung zwar eine gleichlaufende Erhöhung der DVM-Kriechgrenze ergibt, daß der Vorteil in bezug auf die Zeitstandfestigkeit nach 10000 Stunden gering und nach 100000 Stunden fast völlig verschwunden ist und daß eine hohe Vergütung sich sogar eher schädlich auswirken kann, da sie die Versprödungsneigung bei langzeitiger Beanspruchung verstärkt. Das Zeitstandfestigkeitsverhalten eines Stahles wird demnach vorwiegend durch den Legierungsgehalt und kaum durch eine übliche Vergütungsbehandlung auf erhöhte Zugfestigkeit beeinflußt. Ein vorteilhafter Einfluß einer hohen Vergütung ergibt sich höchstens bei den kurzen Belastungszeiten. – Eine neue Legierung für hohe Arbeitstemperaturen ist die Kobaltlegierung NL-605 («Haynes 25») mit 0,10% C, 0,5% Si, 1,5% Mn, ca. 50% Co, 20% Cr, 10% Ni, 15% W und bis 2% Fe[194]. Sie besitzt z. B. bei 982° noch eine Zeitstandfestigkeit für 100 Stunden von 5 kg/mm². – Bei austenitischen Stählen auf der Basis 18/8 kann der zur Stabilisierung, d. h. zur Vermeidung des interkristallinen Kornzerfalls erforderliche Niobgehalt teilweise durch einen Tantalgehalt ersetzt werden, da Tantal,

[186] M. C. Udy, Proc. Electr. Furn. Steel Comm., Iron Steel Div., Amer. Inst. Min. Metall. Eng. 9, 85–94 (1951).
[187] R. Scherer, K. Bungardt und E. Kunze, Stahl u. Eisen *72*, 1433–42 (1952).
[188] E. Theis, Stahl u. Eisen *74*, 412–8 (1954).
[189] H. Krainer und M. Kroneis, Stahl u. Eisen *72*, 1652–7 (1952).
[190] W. E. Bardgett und L. Reeve, J. Iron Steel Inst. *163*, 277–94 (1949).
[191] E. Baerlecken und W. Hirsch, Stahl u. Eisen *73*, 785–9 (1953).
[192] J. D. Roach und R. S. Stewart, Iron Age *171*, 126–8 (1953).
[193] E. Theis, Stahl u. Eisen *71*, 619–24 (1951).
[194] W. O. Binder und H. R. Spendelow jun., Metal Progr. *57*, 321–6 (1950).

unter Berücksichtigung des doppelt so hohen Atomgewichtes, etwa die gleiche diesbezügliche Wirkung wie Niob aufweist[195].

Rostsichere Cr–Ni-Stähle auf 18/8 Basis zeigen eine rasch abnehmende Beständigkeit gegen Salpetersäure, wenn ihr C-Gehalt die verhältnismäßig tief liegende Grenze von 0,026% C überschreitet[196]. Beim Erschmelzen von austenitischen Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt (höchstens 0,03% C) ist darauf zu achten, daß eine weitgehende Entfernung des Kohlenstoffs während der Oxydation erreicht werden kann, ferner daß eine Aufkohlung des Stahlbades während der Feinung vermieden wird. Hierzu ist mit gasförmigem Sauerstoff und mit Ferrochrom mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt zu arbeiten. Andererseits[197] wird darauf hingewiesen, daß eine absolute Beständigkeit gegen Kornzerfall in unstabilisierten Cr–Ni-Stählen selbst bei Kohlenstoffgehalten unter 0,01% nicht vorhanden ist, wenn als Beständigkeitsgrenze ein Abtrag von 0,05 mm pro Monat in 65prozentiger Salpetersäure gewählt wird. Eine bessere Beständigkeit gegen Kornzerfall weisen austenitische Cr–Ni-Stähle mit einem gewissen Ferritgehalt auf. – Bei großen Apparaturen in der chemischen und Petroleumindustrie werden vielfach plattierte Werkstoffe mit verhältnismäßig dünnen Plattierungsschichten aus nichtrostendem Cr- oder Cr–Ni-Stahl gewählt. Diese erfordern, wie die neuere Erfahrung zeigt, eine laufende sorgfältige Überwachung, da sich unter dem Einfluß plötzlicher und ungleichmäßiger Ausdehnungs- und Schwindungsvorgänge Werkstofftrennungen ergeben können, und zwar selbst dann, wenn Grund- und Plattierungswerkstoff annähernd die gleichen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen[198]. – Zur Verbesserung der Warmverarbeitbarkeit verschieden zusammengesetzter austenitischer nichtrostender Cr–Ni-Stähle und Cr–Ni-Legierungen werden mit gutem Erfolg Mischmetallzusätze zur Schmelze gemacht, um Cer- und Lanthangehalte von etwa 0,02–0,04% zu erzielen[199].

Bei den *Schnellarbeitsstählen* war die Entwicklung in der Berichtsperiode nicht außergewöhnlich. Chromhaltige Schnellarbeitsstähle auf Chrom-Vanadin-Grundlage mit etwa 14% Cr haben trotz hoher Anlaßbeständigkeit keine gute Leistung, und ebenso wirkt sich eine Tieftemperaturkühlung von Schnellarbeitsstahl-Werkzeugen hinsichtlich der Leistungssteigerung nicht eindeutig aus[200]. Auf dem Gebiet der *Dauermagnetwerkstoffe* konnten Gußmagnete mit hohem Energieinhalt von mehr als $8 \cdot 10^6$ G × Oe bei Remanenzwerten von etwa 14000 G und Koerzitivkräften von etwa 700 Oe mit Eisen-Kobalt-Nickel-Aluminium-Kupfer-Legierungen erhalten werden, wenn die Magnete unter Einwirkung eines Magnetfeldes gerichtet erstarren gelassen werden[201].

Auf dem Gebiete der *Sinterwerkstoffe* wurden neue Elektrolyteisenpulver, z. B. unter der Bezeichnung HVA-Elektrolyteisenpulver, entwickelt, bei deren Erzeugung der Elektrolyt, die Badtemperatur und die sonstigen Bedingungen so eingestellt werden, daß eine zusammenhängende, aber leicht mahlbare Kathodenmischung entsteht[202]. Das anschließend reduzierte und nachgemahlene Pulver zeichnet sich besonders durch hohen Reinheitsgrad aus, wobei durch geeignete Mahl- und Reduktionsbedingungen die Eigenschaft des Pulvers in weiten Grenzen verändert werden kann. Die eine Sorte der so behandelten Pulver eignet sich zur Herstellung von Sinterteilen hoher Dichte nach dem Doppelpreßverfahren, die andere zur Herstellung poriger Sinterteile mit hohen Werten für die Bruchdehnung; bei dem bisher auf dem Markt erhältlichen Eisenpulver war es nicht möglich, bei Anwendung eines üblichen Preßdruckes und bei tragbarem Werkzeugverschleiß so hohe Dichte zu erreichen, wie dies für die Erzielung der gewünschten Zugfestigkeit und Dehnung notwendig wäre. – Neue warm- und zunderfeste Sinterwerkstoffe, welche die durch Schmelzen hergestellten Metallegierungen in ihren Eigenschaften übertreffen, sind solche auf der Basis Berylliumoxyd, Zirkonoxyd oder Titancarbid mit Kobaltzusatz. Beim letzteren dienen als Grundmasse 10–50% Ni oder Co, Rest Titancarbid TiC, mit Zusätzen von Chrom oder Chromcarbid Cr_3C_2[203]. Ein solcher Sinterwerkstoff besitzt z. B. bei einer Temperatur von 750° eine Zeitstandfestigkeit von 25,2 kg/mm² für 300 Stunden.

In neuerer Zeit haben auch einige seltene Metalle, z. B. ihres hohen Schmelzpunktes wegen, Bedeutung gewonnen und technische Herstellungsverfahren sind entwickelt worden[204]. *Titan* mit dem ziemlich niedrigen spezifischen Gewicht (4,5 g/cm³) besitzt hohe Festigkeit und gute Korrosions- und Erosionsbeständigkeit. Seine Herstellung aus dem Titanerz erfolgt nach dem Kroll-Verfahren über Titantetrachlorid, welches mit Magnesium reduziert wird. Seine Verarbeitung bei hohen Temperaturen ist infolge Sauerstoff- und Stickstoffaufnahme jedoch schwierig. Außer Reintitan werden auch Titanlegierungen mit Aluminium, Mangan, Chrom und Sauerstoff in Gesamtgehalten bis rund 10% praktisch verwendet. *Zirkon* wird wegen seiner guten Korrosionsbeständigkeit und hervorragenden Verformbarkeit für medizinische Geräte, besonders für chirurgische Instrumente, ferner infolge seiner hohen Neutronen-Durchlässigkeit als Werkstoff beim Bau von Atommeilern verwendet. Ebenso wird *Tantal* infolge seiner vorzüglichen Korrosionsbeständigkeit in der medizinischen und chemischen Industrie verwendet, sodann ebenfalls in Atom-

[195] W. O. Binder, Metal Progr. *59*, 219–27 (1951).
[196] W. Grafts und H. P. Rassbach, J. Metals *4*, 20–5 (1952).
[197] C. C. Kiefer und C. M. Sheridan, Yearbook Amer. Iron Steel Inst. *1948*, 476–508.
[198] J. H. van Swaal, Iron Age *168*, 138–42 (1951).
[199] C. B. Post, D. G. Schoffstall und H. O. Beaber, J. Metals *3*, 973–5, 976A–77B (1951), Steel *129*, 88–91 (1951).
[200] R. Scherer und W. Connert, Stahl u. Eisen *70*, 984–94 (1950).
[201] W. Dannöhl, Stahl u. Eisen *73*, 65–81 (1953).
[202] I. Ljungberg, Stahl u. Eisen *74*, 279–85 (1954).
[203] E. M. Trent, A. Carter und J. Bateman, Metallurgia (Manchester) *42*, 111–5 (1950).
[204] F. Benesovsky, Stahl u. Eisen *74*, 210–4 (1954).

energie-Anlagen. *Molybdän* besitzt seiner guten Warmfestigkeitseigenschaften wegen beträchtliches Interesse, z. B. für die Herstellung von Düsen für Raketen, und *Wolfram*, welches in reiner Form schon lange z. B. in der Glühlampenindustrie verwendet wird, hat in Form von Drähten, Blechen und Formstücken neue Anwendungsgebiete gefunden.

Das *Gußeisen* erfuhr in der Berichtsperiode einige Weiterentwicklungen, wovon die wesentlichste die Einführung und Bewährung des duktilen Gußeisens (Ductile Cast Iron, Nodular Cast Iron, Gußeisen mit Kugelgraphit, Sphäroguß usw.) ist[205-214]. Bis zum Aufkommen dieses Werkstoffes bezweckten die Anstrengungen auf dem Gebiete des Gußeisens vor allem, den Graphit in feinlamellarer Form abzuscheiden, damit sich der Graphit, welcher eine Unterbrechung der metallischen Grundmasse darstellt, nicht allzu stark auf die Festigkeitseigenschaften, z. B. die Zugfestigkeit, auswirken kann, doch waren die Erfolge begrenzt. Die theoretischen Erkenntnisse gingen aber schon damals dahin, daß, um beste Festigkeitseigenschaften durch einen günstigen Spannungsverlauf zu erreichen, der Graphit in kugeliger Ausbildung im Gußeisen anwesend sein müsse, ähnlich wie es z. B. beim Temperguß der Fall ist. Es gelang erstmals ADEY im Jahre 1937, einen Grauguß zu erzielen, welcher den Graphit vorwiegend in knotiger bis kugeliger Form enthielt, wobei beträchtliche Zugfestigkeitswerte resultierten. Zur Herstellung dieses Werkstoffes waren stark entschwefelte, überhitzte und übereutektische Legierungen erforderlich, was den Eingang des neuen Werkstoffes in die Praxis erschwerte. Ums Jahr 1948 gelang es dann in England, das gleiche Ziel durch geringe Zusätze von Cer zu stark entschwefelten eutektischen Legierungen zu erreichen, wobei eine nachfolgende Impfung mit Ferrosilicium den Effekt noch erhöhte. Dieses Verfahren führte sich dann in die Praxis ein, doch wurde 1949 ein weiteres, auf amerikanischer Forschertätigkeit beruhendes Verfahren bekannt, nach welchem durch Magnesiumzusatz in die Gußeisenschmelze die Abscheidung des Graphits in Kugelform erreicht wird.

Nach entsprechender Betriebsbewährung setzte sich dieses Verfahren rasch durch, und heute werden in einer großen Zahl von Gießereien beträchtliche Mengen an duktilem Gußeisen hergestellt, wobei das Magnesium entweder in metallischer Form als Draht oder Späne oder in Legierungen mit Silicium, Eisen, Kupfer, Calcium oder, hauptsächlich, mit Nickel als Vorlegierung mit etwa 20% Mg auf die Schmelze gegeben, in dieselbe eingetaucht oder mit Hilfe besonderer Pfannen eingeführt wird. Während Gußeisen mit gewöhnlichem lamellarem Graphit bei guter Qualität eine Zugfestigkeit von etwa 30 kg/mm² und praktisch keine Dehnung aufweist, was seine hohe Sprödigkeit bedingt, besitzt das duktile Gußeisen im Gußzustand eine Zugfestigkeit von 55 bis 75 kg/mm² und eine Dehnung von 1% und mehr. Durch eine Glühbehandlung kann, bei Erniedrigung der Zugfestigkeit auf 45–55 kg/mm², eine Dehnung von 10 bis 25% erzielt werden. Dabei lassen sich praktisch alle Gußstücke, welche in gewöhnlichem Grauguß hergestellt werden, auch in duktilem Gußeisen erzeugen, mit gleichmäßigem Gefüge auch bei unterschiedlichen Wanddicken, und ferner zeigt das duktile Gußeisen eine hohe Schlagzähigkeit, einen hohen Elastizitätsmodul, guten Widerstand gegen Verschleiß, höhere Zunderbeständigkeit als gewöhnliches Gußeisen bei guten Laufeigenschaften und guter Bearbeitbarkeit. Die zur Erzeugung der kugeligen Abscheidung des Graphits erforderliche Magnesiummenge wird wesentlich beeinflußt vom Schwefelgehalt des Eisens, und die Kugelbildung tritt erst ein, wenn die zur Abbindung des Schwefels zu Magnesiumsulfid erforderliche Menge an Magnesium überschritten ist. Beim Stehenlassen der magnesiumhaltigen Schmelzen tritt ein Abbrand an Magnesium ein, welcher mit der Wurzel aus der Zeit fortschreitet. Das duktile Gußeisen kann auch vergütet und flammengehärtet werden, und weiterhin ist es besser schweißbar als gewöhnliches Gußeisen. Seine Anwendungsmöglichkeiten sind sehr mannigfaltig; entsprechend seiner Stellung zwischen dem gewöhnlichen Gußeisen und dem Stahlguß und seiner Ähnlichkeit mit Temperguß eignet es sich zur Herstellung von Zahnrädern, Ritzeln, Nocken, Gesenken, Lagerstützschalen, Kurbelwellen, ferner für landwirtschaftliche Maschinen, Roste, und weiterhin auch für Walzen, insbesondere für Mildhartwalzen. Über den Mechanismus der Kugelgraphitbildung besteht trotz eingehenden Forschungsarbeiten noch keine völlige Klarheit. Neuerdings wird zur Herstellung des duktilen Gußeisens auch eine kombinierte Magnesium-Cer-Behandlung angewendet. – Ähnlich wie bei Stahl ist auch ein Flammenhärten von Gußeisen möglich, wobei sperrige Werkstücke nur auf den dem Verschleiß unterliegenden Teilflächen gehärtet werden. Die erreichbaren Oberflächenhärten betragen bei Perlitgußsorten rund 450–550 kg/mm² Brinell-Härte[215]. – Gußeisen läßt sich auch warm verformen, insbesondere walzen, wobei Zugfestigkeitswerte von 90 bis 120 kg/mm² bei Dehnungswerten von 2–5% erreicht werden können[205, 216]. Die Graphiteinschlüsse werden dadurch in Walzrichtung ausgestreckt. Das Strangpressen und Schmieden von Gußeisen ist ebenfalls möglich; alle erwähnten Verformungsarbeiten sind auch bei duktilem Gußeisen durchführbar. Die Verwendungsmöglichkeiten von gewalztem Gußeisen sind jedoch noch nicht völlig

[205] A. WITTMOSER, Stahl u. Eisen *70*, 813–28 (1950).
[206] M. M. HALLET, Foundry Trade J. *90*, 3–10 (1951).
[207] H. THYSSEN und F. GATY, Rev. Univ. Mines *93*, 57–62 (1951).
[208] A. L. DE SY, I. VIDTS und R. COLETTE, *Mémoires du Congrès International de Fonderie*, S. 107–18, Bruxelles 1951.
[209] K. LÖHBERG, Stahl u. Eisen *73*, 212–8 (1953).
[210] A. WITTMOSER, Gießerei *41*, 105–8 (1954).
[211] K. FIGGE, Gießerei *41*, 193–8 (1954).
[212] W. SCHLÜTER, Stahl u. Eisen *73*, 1005–7 (1953).
[213] B. MARINČEK, Gießerei 41, 313–20 (1954).
[214] C. LONGARETTI, Gießerei *41*, 410–2 (1954).
[215] W. GRÖNEGRESS, Stahl u. Eisen *71*, 246–52 (1951).
[216] Buch von E. PIWOWARSKY und A. WITTMOSER, W. Girardet, Essen 1949.

abgeklärt. – Gußeisen sowie auch Stahl kann mit Aluminium oder Aluminiumlegierungen so verbunden werden, daß der Aluminiumteil angegossen und die metallische Verbindung durch eine Eisen-Aluminium-Zwischenschicht gebildet wird (Al–Fin-Verfahren). Hierbei wird der Teil aus Eisenwerkstoff in ein Schmelzbad von Aluminium oder Aluminiumlegierung getaucht, wobei sich die Verbundschicht bildet, auf welche in noch flüssigem Zustand der Aluminiumteil aufzugießen ist[217].

Bei der Herstellung von weißem *Temperguß* hat sich im Laufe der letzten Jahre anstelle des Temperns mit Erz dasjenige im Gasstrom eingeführt, wobei eine bedeutend höhere Glühtemperatur und damit eine Verkürzung der erforderlichen Zeit für das Glühfrischen möglich ist[218–220]. Als Glühgas wird vorwiegend Wassergas verwendet mit einer Zusammensetzung, welche das Zundern des Gutes verhindert. Die Vorteile des Glühfrischens mit Gas sind: geringer Raum- und Energiebedarf, Fortfall des Glüherzes und der Tempertöpfe, geringere Glühkosten und bessere Möglichkeit der Überwachung des Glühvorganges, doch sind die Anschaffungskosten für die Öfen höher. Als solche kommen besonders Kammeröfen in Frage. Auch das Tempern von Schwarzguß in Gasatmosphäre ist möglich.

Meßwesen und Materialprüfung

Für die *Temperaturmessung* in Gußeisen- und Stahlschmelzen hat sich gegenüber früher, wo hauptsächlich die Strahlungsmessung verwendet wurde, das Tauchthermoelement eingeführt, wobei z. B. metallkeramische Schutzröhrchen verwendet werden, die eine Temperaturmessung bis zu 1700° zulassen[221, 222]; ebenso sind die Thermoelemente zum Messen schnell veränderlicher Oberflächentemperaturen weiter entwickelt worden[223].

Zum Messen von *statischen und dynamischen Spannungen* werden je länger je mehr die Dehnungsmeßstreifen verwendet, die auf der Grundlage der Änderung des elektrischen Widerstandes bei der Dehnung von Drähten arbeiten[224]. Es können so z. B. auch Walzdrücke gemessen oder Dehnungs-Zeit-Diagramme bei schnellen Beanspruchungsvorgängen aufgenommen werden.

Auf dem Gebiet der *mechanischen Werkstoffprüfung* haben sich besonders einige Methoden zur Ermittlung der Sprödbruchempfindlichkeit (Trennbruchverhalten) der Stähle im Zusammenhang mit der Erforschung der Schweißbarkeit eingeführt[225–228]. Der Zweck dieses Prüfverfahrens ist die Feststellung der Neigung zur Ausbildung von verformungsarmen Brüchen beim mehrachsigen Spannungszustand. Hierbei vermochten sich die schon früher bekannte Aufschweißbiegeprobe nach KOMMERELL und die Kerbschlagprobe nach SCHNADT vermehrt einzuführen. Diese Prüfverfahren decken Stahleigenschaften auf, die schon seit langem mehr oder weniger bekannt sind, denen aber bisher trotz ihrer Bedeutung verhältnismäßig geringe Beachtung geschenkt wurde.

Die *zerstörungsfreien Prüfverfahren* führen sich stets vermehrt in die Werkstoffprüfung ein, so neuerdings das Ultraschallverfahren, bei welchem das zu untersuchende Werkstück in das Schallfeld einer Ultraschallquelle eingeführt wird, wobei die Ultraschallwellen an allfälligen Fehlerstellen reflektiert bzw. die Intensität der Ultraschallwellen durch das Vorhandensein von Fehlstellen hinter denselben geschwächt wird[229–235]. Es gelangen verschiedene Methoden der Ultraschallprüfung zur Anwendung, so das Intensitätsverfahren, bei welchem die Schwächung der Intensität hinter den Fehlern festgestellt wird, das Abbildungsverfahren, bei welchem durch besondere Maßnahmen eine Sichtbarmachung der Fehler durch den Ultraschall bewirkt wird, besonders aber das Laufzeitverfahren, wo die am Fehler reflektierten Impulse als Echos festgestellt werden und, zur Wanddickenmessung, das Resonanzverfahren. Die Frequenz beträgt in der Regel einige MHz. Normalerweise wird senkrecht auf die Werkstoffoberfläche beschallt; in Spezialfällen, z. B. bei der Schweißnahtprüfung, kann jedoch auch mit Schrägköpfen gearbeitet werden. Das Verfahren deckt Risse, Doppllungen, Lunker, Schweißfehler usw. mit je nach Lage der Fehler großer Empfindlichkeit auf. Mit seiner Hilfe werden z. B. Walzwerks- und Schmiedeerzeugnisse selbst größter Dimensionen vor, während und nach der Fertigung auf Fehler geprüft, wie Rotoren und Scheiben für Dampf- und Gasturbinen und Rotoren von Generatoren. – Auch *elektrische* und *magnetische* Verfahren werden in letzter Zeit vermehrt zum Prüfen und Sortieren von Teilen sowohl aus Stahlwerkstoffen wie auch aus Metallen eingesetzt[236, 237]. – Die Prüfung mittels Röntgenstrahlen erfuhr Weiterentwicklungen sowohl auf dem Gebiete der Verstärkerfolien[238] als auch durch Schaffung von handlicheren Geräten als bisher, nämlich der Eintankanlagen, wo Röhre, Transformator und Ölkühlvorrichtung im gleichen Behälter vereinigt sind, so daß

[217] G. GÜRTLER, Gießerei, Techn.-Wiss. Beih. *1952*, 429–33.
[218] F. SCHULTE, Gießerei, Techn.-Wiss. Beih. *1*, 47–56 (1949/50).
[219] P. F. J. HANCOCK, Res. Dev. Brit. Cast Iron Res. Ass. *3*, 905–22 (1951).
[220] F. SCHULTE, Gießerei, Techn.-Wiss. Beih. *1952*, 339–44.
[221] G. EICHERT, Stahl u. Eisen *74*, 95–8 (1954).
[222] D. MANTERFIELD und J. D. CRESSWELL, J. Iron Steel Inst. *171*, 387–402 (1952).
[223] D. BENDERSKY, Mechanical Eng. *1953*, 117–21.
[224] K. FINK, Arch. Eisenhüttenw. *21*, 137–42 (1950).
[225] W. GROSSE, Stahl u. Eisen *70*, 1193–1204 (1950).
[226] H. F. TREMLETT, Trans. Inst. Welding *13*, 143–56 (1950).
[227] E. FOLKHARD, Stahl u. Eisen *71*, 347–51 (1951).
[228] A. KRISCH, Stahl u. Eisen *73*, 1215–25 (1953).
[229] O. RÜDIGER, Stahl u. Eisen *70*, 561–5 (1950).
[230] H. MÖLLER, Stahl u. Eisen *71*, 393–4 (1951).
[231] W. JELLINGHAUS und H. MÖLLER, Stahl u. Eisen *71*, 995–1002 (1951).
[232] R. SCHINN und U. WOLFF, Stahl u. Eisen *72*, 695–702 (1952).
[233] K. KREITZ, Stahl u. Eisen *72*, 710–11 (1952).
[234] H. KRÄCHTER, Stahl u. Eisen *73*, 279–83 (1953).
[235] A. MICHALSKI, Stahl u. Eisen *74*, 26–33 (1954).
[236] W. JELLINGHAUS, Stahl u. Eisen *70*, 552–61 (1950).
[237] B. M. SMITH, Iron Age *165*, 95–8 (1950).
[238] R. BERTHOLD, O. VAUPEL und N. VON WETTERNECK, Stahl u. Eisen *72*, 492–500 (1952).

dieser zur Stromzufuhr nicht mehr eines die Handlichkeit beeinträchtigenden Hochspannungskabels bedarf. Durch die Schaffung *künstlicher radioaktiver Isotopen* ergeben sich für die Materialprüfung zum Teil ganz neue Möglichkeiten; zur zerstörungsfreien Prüfung von Stahlteilen wird bei geringen Wandstärken Iridium 192, bei mittleren Cäsium 137 und bei großen Wanddicken Kobalt 60 verwendet, und zudem lassen sich mit radioaktiven Metallen noch zahlreiche weitere Probleme lösen, wie z. B. Verschleißprüfung durch Feststellung geringer Abriebmengen bis herab zu 10^{-12} g [239] und Untersuchung des Haftvermögens von Schmierstoffschichten durch radioaktive Spuren zum Nachweis der Tatsache, daß die Grenzschmierwirkung organischer Stoffe auf einer chemischen Umsetzung der anhaftenden Schicht dieser Stoffe mit dem darunterliegenden Metall beruht [240]. Das *Betatron*, mit welchem Röntgenstrahlen hoher Energie beim Abbremsen von auf einer Kreisbahn beschleunigter Elektronen auf einer Antikathode erzeugt werden, eignet sich zur Durchstrahlung von dickeren Stahlteilen, wobei, unter günstigen Aufnahmebedingungen, eine Fehlererkennbarkeit von 1,2% bei 45 mm, 0,8% bei 70 mm und 0,3% bei 260 mm erzielt werden kann [241, 242]. Für diesen Zweck wurde von der Firma Brown, Boveri & Cie. ein 30-MeV-Betatron und von den Siemens-Reiniger-Werken eines mit 15-MeV-Elektronenenergie entwickelt.

Von den Fortschritten auf den Gebieten der *Metallographie*, der *Korrosionsprüfung* und der *analytischen Chemie* bei der Stahlprüfung seien lediglich einige Punkte erwähnt, welche mit der Weiterentwicklung der Eisenwerkstoffe in Beziehung stehen. Die Sigmaphase, welche in chromreichen Stählen auftreten kann, ist in den letzten Jahren eingehend untersucht worden, so ihr Nachweis, ihre Bildungsweise in austenitischen, martensitischen und ferritischen Stählen und ihr Einfluß auf das Verspröden der Stähle [243]. Zur Prüfung von nichtrostenden Stählen auf ihre Neigung zur interkristallinen Korrosion wurden einige Verfahren entwickelt, so das Schnellprüfverfahren mittels elektrolytischem Ätzen in Oxalsäure und nachherigem Betrachten im Mikroskop [244]. Zur Bestimmung von Magnesium im Gußeisen zwecks Untersuchung von duktilem Gußeisen und Überwachung seiner Herstellung wurden Methoden entwickelt, wie diejenige nach WESTWOOD und PRESSER [245], wo das Eisen durch Ausäthern und elektrolytische Abscheidung in Natriumamalgam entfernt und das Magnesium mit Ammoniumphosphat aus citronensäurehaltiger Lösung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt wird, oder die spektrographische Methode, welche durch die große Entwicklung der Spektrographen in den letzten Jahren besonders gefördert worden ist [246]. Eine Schnellbestimmung von Bor in Legierungen mit geringem Borgehalt beruht auf der Titration unter Zuhilfenahme eines Mischindikators [247].

[239] E. RADINOWICZ, Phys. Lubr. Supplement 1 of Brit. J. Appl. Physics *1951*, 82–5.
[240] M. KÜHN, Stahl u. Eisen *74*, 486–7 (1954).
[241] O. VAUPEL, Stahl u. Eisen *73*, 705–21 (1953).
[242] H. MÖLLER, W. GRIMM und H. WEBER, Arch. Eisenhüttenw. *25*, 279–91 (1954).
[243] Diverse Verfasser: *Symposium on the Nature, Occurence and Effects of Sigma Phase*. S. 3–29. Herausgeber: American Society for Testing Materials. Baltimore 1951.
[244] M. A. STREICHER, Bull. Amer. Soc. Test. Mater. *188*, 35–8 (1953).
[245] W. WESTWOOD und R. PRESSER, J. Res. Dev. Brit. Cast Iron Res. Ass. *3*, 515–9 (1950).
[246] A. J. ARGYLE, Res. Dev. Brit. Cast Iron Res. Ass. *3*, 521–2 (1950).
[247] H. BLUMENTHAL, J. Metals *4*, 140–2 (1952).

Chronique Chronik Cronaca

Die Schwedische Akademie der Wissenschaften hat am 3. November in Stockholm die Verleihung des *Nobelpreises 1954 für Chemie* an Professor LINUS PAULING (Pasadena) bekanntgegeben.

Der *Nobelpreis für Physik* wurde den Professoren WALTER BOTHE (Heidelberg) und MAX BORN (Edinburgh) zugesprochen.

Eine *Diskussionstagung über grenzflächenaktive Stoffe* fand am 28. und 29. Oktober 1954 in Ludwigshafen am Rhein statt.

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

Schweizerisches Chemiker-Register

Die zuständigen Standeskommissionen der Schweizerischen Chemiker-Kammer haben die Eintragung folgender Bewerber in das Schweizerische Chemiker-Register beschlossen:

Verzeichnis der Hochschul-Chemiker und ihnen gleichgestellter Chemiker:

Dr. Max Landolt, 29, rue du Lac, Vevey

Verzeichnis der Technikums-Chemiker und ihnen gleichgestellter Chemiker:

Werner Füeg, dipl. Chem., Nordstraße 272, Zürich
Heinz Gilgien, dipl. Chem., Rosenbergstraße 102, St. Gallen
Hans Friedrich Müller, dipl. Chem., Hongkong

Diese Eintragungen treten in Rechtskraft, sofern nicht binnen dreißig Tagen nach Vorliegen der Publikation eine begründete schriftliche Einsprache bei der Geschäftsstelle erfolgt.

Assemblées, Congrès Versammlungen, Kongresse Riunioni, Congressi

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

Die 74. ordentliche Generalversammlung fand am 2. September 1954 in St. Moritz statt. Der Vorsitzende der Gesellschaft, Dr. A. Wilhelm, konnte neben zahlreichen Mitgliedern eine Anzahl von in- und ausländischen Gästen begrüßen.

Die geschäftlichen Traktanden wurden ohne Diskussion genehmigt und dem Vorstande Decharge erteilt. Als Präsident wurde Dr. Wilhelm mit Akklamation bestätigt und als neues Mitglied J. C. Corthesy (Vevey) in den Vorstand gewählt.

Der Präsidialadresse des Vorsitzenden ist auszugsweise zu entnehmen, daß die Verwertung der alpinen Wasserkraftreserven zu den wichtigsten Aufgaben einer weitreichenden schweizerischen Landesplanung gehört. Die Ausnutzung der Wasserkräfte wird dem Kanton Graubünden eine wirtschaftliche Belebung verschaffen, welche auch vor den entlegensten Teilen des Kantons nicht halt macht. Parallel zu den Kraftwerken geht der dringend erforderliche Ausbau des Straßennetzes und der Alpenpässe. Dieser Ausbau ist erforderlich, um unserem Lande wieder die verkehrsmäßige Konfiguration zu verleihen, welche es in der Vergangenheit innehatte.

Auf die Verhältnisse in der *chemischen Industrie* hinweisend, bemerkte Dr. Wilhelm, daß wir uns bei noch anhaltender Prosperität an der oberen Grenze der Kapazitätsausnutzung des wirtschaftlichen Potentials befinden. Die immer größer werdenden finanziellen Aufwendungen der chemischen Industrie für die Forschung und Einrichtungen, hohe Löhne und Saläre sowie die sozialen Leistungen stellen unbewegliche Kostenelemente dar, deren Ausgleich einen steigenden Ausbau der weltwirtschaftlichen Beziehungen unseres Landes erfordert.

Wir leben in einem risikogesättigten Zeitabschnitt, der gewaltige Rückschläge mit sich bringen kann. Unsere wirksamsten Abwehrkräfte gegen solche Rückschläge bestehen in der Verfeinerung des geistigen Apparates, der den Unterbau und die Triebkraft der chemischen Industrie bildet. Zu diesem Apparat zählen die geistigen Kräfte von Wissenschaft und Industrie, die Spitzenorganisationen und Behörden. Sie alle verleihen durch ihren Einsatz dem weiteren Fortschritte unserer Industrie stets neue Impulse für den Kampf ums Dasein.

Der *Entwicklung der Atomenergie* dürfen wir nicht tatenlos gegenüberstehen. Die Tatsache, daß die Schweiz eines der höchstprosperierenden Länder ist, verpflichtet uns, auf dem Gebiete der Atomforschung nach einer führenden Stellung in Europa zu streben. Mit anderen Kleinstaaten Europas, die dieselben idealen Ziele verfolgen, vereinigt uns das Vorhandensein besonders qualifizierter Eliten, die sich durch große kreative Leistungen auszeichneten. Von ihnen darf man füglicherweise annehmen, daß sie sich gegen eine steigende Machtfülle der Großen im Zeitalter der Atomenergie erfolgreich zur Wehr setzen werden.

Diese Ausführungen des Präsidenten leiteten über zu einem Vortrage von Mr. Bertrand Goldschmidt, dem Direktor der französischen Atomenergiekommission, der über das Thema «Le rôle de l'industrie chimique dans le développement d'énergie atomique»[1] sprach. – Am anschließenden Bankett wurde Dr. J. Hotz, dem Direktor der eidgenössischen Handelsabteilung, der herzlichste Dank der chemischen Industrie für seine tatkräftige und verständnisvolle Unterstützung ausgesprochen.

Jahresbericht 1953/54

Dem Bericht, welchen der Vorstand der Generalversammlung vorlegte, ist zu entnehmen, daß sich diese Zeitspanne durch die Vielseitigkeit der zu behandelnden Fragen auszeichnete.

[1] Ausführliches Résumé s. S. 269 dieses Heftes.

Gewerblicher Rechtsschutz

Revision des Patentgesetzes. Die umstrittene Frage der Vorprüfung (schrittweise Einführung in die einzelnen Gebiete der Technik) wurde anhand eines Vermittlungsvorschlages vom Vorort des Schweizerischen Handels- und Industrievereins auf Initiative der Basler chemischen Industrie von den eidgenössischen Räten angenommen und wird in den Artikel 109 eingegliedert. Wird das Referendum nicht ergriffen, so wird das Gesetz in Kraft gesetzt, sobald die Vollziehungsordnung bereit ist. Es wird der Hoffnung Ausdruck verliehen, daß diese Vollziehungsordnung bald erledigt sei.

Das Abkommen mit *Japan* wurde ratifiziert und ist am 14. April 1954 in Kraft getreten.

Die rechtswidrige Weigerung des *italienischen Patentamtes*, Patente für Verfahren zur Herstellung pharmazeutischer Produkte zu erteilen, war Anlaß zu den Beschwerden mehrerer schweizerischer Firmen. Gegenüber den protektionistischen Tendenzen Italiens wurden mehrmals Schritte zur Wahrung unserer Interessen unternommen, ohne daß bisher eine befriedigende Regelung der Angelegenheit erreicht werden konnte.

Schweizerische Vorschläge am Kongreß der A. I. P. P. I. 1954 zum *Patentschutz für neue chemische Stoffe* (verfahrensunabhängiger Patentschutz) forderten eine engere Fassung zugunsten der nationalen Gesetzgeber. Diese Vorschläge scheiterten am Widerstand verschiedener großer Staaten.

Ein Antrag der schweizerischen Gruppe gegen eine Aushöhlung des Erfindungsschutzes durch übertriebene Zwangsvorschriften wurde dem Exekutivkomitee zu näherem Studium überwiesen. Die Vereinheitlichung der Formvorschriften für Patentanmeldungen ließ sich durch das Abkommen vom 11. Dezember 1953 erreichen. Der Kongreß 1954 arbeitete eine neue Konventionsvorschrift zum verstärkten Schutz der notorischen Fabrik- und Handelsmarken («Weltmarken») aus.

Wirtschaftliche Kriegsvorsorge. Der Entwurf zu einem entsprechenden Bundesgesetz, der in allen Sparten der Wirtschaft Widerstand gefunden hatte, führte zur Ausarbeitung eines neuen Entwurfes durch das EVD, der sich durch eine gemäßigtere Form auszeichnet. Die Vernehmlassung des Vorstandes zu diesem Entwurf betraf u. a. eine verständnisvollere Regelung der Pflichtlager und Sicherungen betreffs die Verfügbarkeit der freien Betriebsvorräte gegen mißbräuchliche Interpretationen einzelner Bestimmungen.

Krisenbekämpfung und Arbeitsbeschaffung. Das Gesetz soll eine neue Fassung erhalten, welche die Kompetenzen des Bundes auf das wesentliche beschränkt. Eine klare Grenzziehung zwischen dem öffentlichen und dem privaten Interesse wird gewünscht.

Gebührentarif für das Handelsregister. Es wird eine engere Interpretation des Begriffs der Gebühren gewünscht und darauf hingewiesen, daß die angestrebte Abwälzung aller Kosten auf die eingetragenen Unternehmen nicht angängig ist.

Arbeitsfragen. Im Laufe der Berichtsperiode wurde eine Reihe von Vereinbarungen getroffen. Nach längeren Verhandlungen ist es gelungen, die großen Gesamtarbeitsverträge zu erneuern.

Wirtschaftliche Landesverteidigung

Die Entspannung auf dem Rohschwefelmarkt hielt weiterhin an, und die Zufuhr von Antibiotika war wiederum reichlich. Dagegen ergaben sich hier Schwierigkeiten beim Umschlag begrenzt haltbarer und durch neue Sorten gefährdeter Lagerpartien.

Die *Zolltarifrevision* bot Schwierigkeiten zufolge der vielgestaltigen Begehren der chemischen Industrie. Wegleitend

muß bleiben, daß unsere exportorientierte Industrie nicht dem Protektionismus anderer Staaten huldigen darf. Es wurden daher dort, wo höhere Zollansätze vorgesehen sind, weitgehend niedrigere Ansätze vorgeschlagen als die entsprechenden ausländischen.

Ausstellungen und Messen. Der Bericht weist darauf hin, daß die chemische Industrie zufolge ihrer Vielseitigkeit dem Überborden des Messewesens skeptisch gegenübersteht.

Fremdenpolizei. Um der Überfremdung zu steuern, ist eine gewisse Zurückhaltung geboten. Die Bewilligung eines Aufenthaltsgesuches sollte nur dann in Erwägung gezogen werden, wenn die Anwesenheit eines Ausländers im wirtschaftlichen Interesse unseres Landes liegt.

Holzverzuckerungs-AG. in Ems. Nach den Äußerungen der *Hovag* sind deren Grundfabrikationen Methanol und Äthylalkohol ebenso wie die Herstellung von Caprolactam und Grilon nicht lebensfähig. Diese Äußerungen sind um so gravierender, als sie mit der Auslieferung der vollen vertraglichen Treibstoffmengen zusammenfielen, d. h. als eine teilweise Abkehr von den unwirtschaftlichen Fabrikationen zu erwarten war. Seit 1947 wurden der *Hovag* gewaltige finanzielle Mittel für Umstellungs- und Forschungszwecke zur Verfügung gestellt, um das Unternehmen teilweise selbsttragend und von der Treibstoff-Fabrikation unabhängig zu machen. Die *Hovag* will die weitere Betriebsbereitschaft der Treibstoffwerke bis Ende 1955 nur bei Vollbeschäftigung der vertraglich festgelegten Kapazitäten gewährleisten können. Professor WALTER, der Experte des Bundes, betrachtet diese Vollbeschäftigung als Minimum des für die *Hovag* Tragbaren, trotzdem diese sich gegenüber dem Bunde verpflichtete, ihre Lieferungen auf jährlich 5000 Tonnen bei degressiven Preisen zu reduzieren. Dieser Abbau erfolgte aber nicht, und die bis Ende 1955 terminierten Verträge waren schon ausgangs 1953 erfüllt.

Der Bundesrat beschloß angesichts dieser widerspruchsvollen und komplizierten Sachlage unter Übernahme der bedeutenden Kosten der *Hovag* bei Weiterführung der Abnahme- und Preisgarantie eine Verlängerung der Alkoholerzeugung bis Ende 1955 zuzugestehen. Als Vertreterin unserer chemischen Industrie hat die Gesellschaft gegen diese Maßnahmen Einspruch erhoben. Sie hält daran fest, daß die geplante Umstellung der Emser Werke sich nicht zu ihren Lasten vollziehen darf. Als Rechtsgrundlage kann nur ein Bundesgesetz dienen, wie es Bundesrat STREULI in der Sommersession 1954 vor den Räten ausdrücklich erklärte.

Preisgestaltung für Industriesprit. Den wiederholten Bemühungen um Senkung des Abgabepreises auf das gesetzlich umschriebene und die Wettbewerbsfähigkeit ermöglichende Niveau war kein Erfolg beschieden. Der seit November 1952 unveränderte Ansatz belastet die Verbraucher um mehr als das Doppelte gegenüber dem Preise der Importware plus Zoll. Die chemische Industrie erwartet, daß die zusätzliche Belastung der Alkoholverwaltung durch Übernahme der Emser Produktion gleichzeitig mit der Übergangsordnung beendigt wird.

Außenwirtschaft

Die *Ausfuhr chemischer Erzeugnisse* erreichte im Jahre 1953 den Betrag von 725 Millionen Franken oder 80 Millionen mehr als im Vorjahre. Im ersten Semester 1954 belief sich der Exportwert bei stabilen Preisen auf rund 415 Millionen Franken, d. h. etwa 73 Millionen mehr als im ersten Semester 1953. Die fortschreitende Liberalisierung des Warenverkehrs verschiedener Länder ermöglichte es, annähernd 63 % des Exportes nach Ländern zu leiten, die der Europäischen Zahlungsunion (EPU) angeschlossen sind.

Der *Ausbau der Exportrisikogarantie,* welcher als Postulat aus exportinteressierten Kreisen vorliegt, wird von der chemischen Industrie aufmerksam verfolgt, doch besteht die Meinung, daß eine Revision des betreffenden Gesetzes zurzeit nicht in Erwägung gezogen werden kann. Hingegen wäre zu prüfen, ob bei einer weiteren Verschärfung des internationalen Konkurrenzkampfes die bestehenden gesetzlichen Möglichkeiten nicht besser ausgeschöpft werden könnten.

Die Tätigkeit der *Organisation Européenne de Coopération Economique* (OECE) und besonders des ihr unterstellten *Comité de Produits Chimiques et des Engrais* wird im Bericht summarisch gewürdigt. Zu den angestammten Tätigkeitsgebieten des chemischen Komitees kam als wesentliche Frage die Liberalisierung des Handels hinzu. Die Prüfung verschiedener Argumente übte heilsame psychologische Wirkungen aus und dürfte wertvolle praktische Ergebnisse zeitigen, sofern neben den mengenmäßigen Beschränkungen auch Zölle und störende administrative Maßnahmen in die Untersuchungen einbezogen würden.

Wirtschaftsbeziehungen mit einzelnen Ländern. Der Export chemischer Erzeugnisse nach der *Bundesrepublik Deutschland* erfuhr im Jahre 1953 eine Steigerung auf 73 Millionen Franken (1952: 63 Millionen); die Einfuhr von westdeutschen Chemikalien erreichte den Betrag von rund 105 Millionen Franken (1952: 90 Millionen). Trotz weitgehender Liberalisierungen stellten die hohen deutschen Zölle für einen Teil unserer Exportartikel unüberwindliche Hindernisse dar.

Mit *Frankreich* ließen sich nur kurzfristige Abkommen treffen, die zudem durch verzögerte Importlizenzen und «Ausgleichstaxen» belastet waren. Trotzdem konnte die Chemikalienausfuhr nach Frankreich gegenüber dem Vorjahre pro 1953 um rund 14 Millionen Franken erhöht werden.

Italien. Die Ausfuhr nach diesem Lande hat für einen Teil unserer chemischen Industrie eine erfreulicher Steigerung erfahren. Rund 98 % der chemischen Exportartikel sind in Italien liberalisiert. Wertmäßig konnte der Export von 55 Millionen Franken pro 1952 auf 68 Millionen im folgenden Jahre gesteigert werden. Seit dem Frühjahr 1954 verlangen jedoch die italienischen Behörden bei der Verzollung von Farbstoffen weitgehende Angaben über deren Struktur. Diese unerwünschte Verletzung der Verfahrens- und Fabrikationsgeheimnisse führte zu Verhandlungen, die noch im Gange sind. Es bleibt zu hoffen, daß eine tragbare Lösung gefunden werde.

Österreich. Auf der österreichischen Freiliste (Liberalisierung bis 75 %) befinden sich zahlreiche chemische Produkte, deren Ausfuhr für unsere Industrie wichtig ist. Allerdings dürfte ein neuer österreichischer Zolltarif, der sich noch in Ausarbeitung befindet, einen großen Teil der liberalisierten Artikel durch Belastungen von 25–30 % des Wertes vom Export ausschließen. Auch hier sollten bilaterale Verhandlungen Korrekturen ermöglichen.

Sterlinggebiet. Die Reliberalisierung der Einfuhr auf 85 % für Chemikalien ermöglichte es, den Betrag pro 1953 auf 34 Millionen Franken (1952: 28 Millionen) zu erhöhen. Die Ausfuhren nach *Indien* konnten gegenüber dem Vorjahre um 11 Millionen Franken gesteigert werden. Der Warenverkehr nach den übrigen Sterlingländern bot zu keinen besonderen Bemerkungen Anlaß.

Skandinavische Staaten. Trotzdem die Importe aus diesen Ländern rückläufig waren, ließen sich die Ausfuhren dorthin in der Berichtsperiode wesentlich steigern.

Spanien. Der ungünstige Clearingstand Spaniens verringerte die Absatzmöglichkeiten in diesem Lande, obwohl eine lebhafte Nachfrage nach schweizerischen Produkten bestand.

Mit der *Türkei,* die gegenüber der EPU stark verschuldet ist, konnte eine Vereinbarung auf bilateralem Wege getroffen werden. Sie sollte es ermöglichen, die sehr großen schweizerischen Guthaben allmählich auszugleichen.

Oststaaten. Bei einem weiteren Rückgang des Warenverkehrs in der Berichtsperiode zeigten einzig die Farbstoffausfuhren nach der Tschechoslowakei und nach Bulgarien eine gewisse Belebung.

Lateinamerika. Die Lieferungen von Pharmazeutika und von Farbstoffen nach *Argentinien* waren etwas größer als im Jahre 1952. Durch Transaktionen auf privater Basis konnten die

bedeutenden schweizerischen Guthaben, besonders auch aus der chemischen Industrie, in *Brasilien* weitgehend abgelöst werden. Die Zollvergünstigungen, welche *Kuba* den GATT-Ländern gemäß einem vorläufig für drei Jahre abgeschlossenen Vertrag zugesteht, erstrecken sich auch auf die Schweiz.

Wissenschaft

Internationaler Chemie-Kongreß 1955. Die Vorbereitungen für die Durchführung des XIV. Kongresses der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, verbunden mit der XVIII. Konferenz der Union, welche Tagungen vom 20. bis 28. Juli 1955 in Zürich stattfinden, wurden in der Berichtsperiode weitgehend gefördert. Zum Kongreß, der sich ausschließlich auf organische Chemie erstreckt, wird eine außerordentlich große Beteiligung erwartet.

Vergabungen des Schweizerischen Chemie-Syndikats. Den verschiedenen wissenschaftlichen Instituten unseres Landes wurden in der Zeitspanne vom 1. Juli 1953 bis 30. Juni 1954 insgesamt rund Fr. 26500.– für Forschungsarbeiten, als Beiträge zum Besuche von Konferenzen, zur Verbesserung von Laboratoriumseinrichtungen und für die Anschaffung von chemischer Literatur ausgerichtet. A. Ebert

Chemische Gesellschaft Zürich

Generalversammlung und Sitzung vom 3. November 1954

Tätigkeitsbericht für das Jahr 1953/54. 1. Vorstand. Präsident: Prof. Dr. K. Clusius. Vizepräsident: Prof. Dr. H. Hopff. Aktuar: Dr. H. H. Bühler. Kassier: dipl. Ing.-Chem. J. Schneller.

2. Mitgliederbestand am 30. September 1954. Kollektivmitglieder 73, ordentliche Mitglieder 162, Studentenmitglieder 212, total 447.

3. Sitzungen und Vorträge. 28. Oktober 1953: Generalversammlung. Prof. Dr. R. Huisgen (München), Sterische Mesomeriehinderung in mittleren Ringen. – 18. November 1953: Prof. Dr. H. Schmid (Zürich), Untersuchungen der Claisen-Umlagerung mit radioaktivem Kohlenstoff. – 16. Dezember 1953: Prof. Dr. F. Seel (Würzburg), Neue Ergebnisse der anorganischen Stickstoffchemie. – 13. Januar 1954: Prof. Dr. A. J. P. Martin (London), Gas-Liquid Chromatography. – 27. Januar 1954: Prof. Dr. Th. Wieland (Frankfurt am Main), Neue Derivate von Aminosäuren. – 10. Februar 1954: Prof. Dr. F. Feigl (Rio de Janeiro), Neue Wege in der organischen Tüpfelanalyse (mit Experimenten). – 17. Februar 1954: Dr. E. Heilbronner (Zürich), Über die Anwendung quantenmechanischer Methoden auf Probleme der organischen Chemie. – 24. Februar 1954: Prof. Dr. W. Klemm (Münster, Westfalen), Über neue Fluor- und Oxokomplexe. – 28. April 1954: Dr. E. Kuss (Duisburg), Ausgewählte Reaktionen aus der Amalgamchemie und deren technische Anwendung. – 12. Mai 1954: Prof. Dr. J. Read (St. Andrews, Schottland), Alchemy and Alchemists (mit Proben alchimistischer Musik). – 19. Mai 1954: Prof. Dr. R. N. Jones (Ottawa), The Infrared Absorption Spectra of Complex Organic Compounds. – 2. Juni 1954: Prof. Dr. W. F. Libby (Chicago), The Hot Atom Chemistry of Radiocarbon ^{14}C. – 30. Juni 1954: Prof. Dr. Ch. Dufraisse (Paris), Les rubrènes. – 14. Juli 1954: Prof. Dr. G. von Hevesy (Stockholm), Eisenstoffwechsel im tierischen Organismus.

Die *Generalversammlung* vom 3. November 1954 genehmigte einstimmig Jahresbericht und Jahresrechnung für 1953/54 und bestellte den Vorstand für 1954/55 wir folgt: Präsident: Prof. Dr. H. Hopff; Vizepräsident: Prof. Dr. M. Viscontini; Sekretär: Dr. H. H. Kuhn; Kassier: dipl. Ing.-Chem. K. Weder.

Anschließend an die Generalversammlung sprach Prof. Dr. H. Staudinger (Freiburg i. Br.) an der Stätte seines früheren langjährigen Wirkens über *Die makromolekulare Chemie.* Der stark besuchte und mit lebhaftem Beifall aufgenommene Vortrag soll demnächst in der *Chimia* zur Veröffentlichung gelangen. A. Bieler

Compte-rendu de publications Bücherbesprechungen Recensioni

Mineral- und Erzlagerstättenkunde. Von H. Huttenlocher. Sammlung Göschen. Teil I, 128 Seiten; Teil II, 156 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1954. Broschiert Fr. 8.55. – In den vorliegenden, vom Ordinarius für Mineralogie und Petrographie an der Universität Bern verfaßten «Göschen-Bänden» findet der an mineralischen Rohstoffen interessierte Chemiker auf knappem Raum das Wesentliche über Bildung, Vorkommen und Verwendung der verschiedensten Mineralien übersichtlich dargestellt. – Im ersten der sechs Hauptabschnitte des Teiles I werden wichtige geochemische und kristallchemische Grundlagen besprochen, zum Teil anhand von Tabellen. Der zweite Hauptabschnitt handelt von den Grundlagen der Mineralbildung. In je einem weiteren Abschnitt befaßt sich der Autor mit dem innern und äußeren Stoffkreislauf, wo die Vielfalt der gesteinsbildenden Prozesse zur Sprache kommt. Der fünfte Hauptabschnitt handelt von den allgemeinen Merkmalen der Lagerstätten, d.h. von ihren äußeren Formen und vom innern Gefüge. Ein letzter Abschnitt vermittelt schließlich einen Überblick über die metallogenetischen Epochen und Provinzen. – Der zweite Teil enthält die Beschreibung wichtiger Lagerstätten von Erzmineralien und von Nichterzen. Im einleitenden Abschnitt über Gehalte und Bauwürdigkeitsgrenzen verschiedener metallischer Erze wird nachdrücklich auf den individuellen Charakter einer jeden Lagerstätte hingewiesen, der ganz vom geologischen Werdegang abhängt. Die nachfolgenden Abschnitte handeln von wichtigen und typischen Lagerstätten folgender Metalle und Mineralien: Eisen- und Eisenlegierungsmetalle, Edel-, Bunt- und Leichtmetalle sowie der übrigen Metalle, wie Sb, As, Bi, Hg, Nb, Ta, U, Ra, Th, seltene Erden und Zr. Am Beginn jedes Abschnittes findet sich eine Zusammenstellung der für den Abbau in Betracht fallenden Erzmineralien mit Angabe der Metallprozente und spezifischen Gewichte. Zum besseren Verständnis dienen geschickt ausgewählte und kombinierte Karten- und Profildarstellungen von Lagerstätten sowie Zeichnungen von Erzstufen und mikroskopische Bilder. Erwähnt sei schließlich, daß jeweils auf die verschiedenartigen Verwendungszwecke der einzelnen Rohstoffe hingewiesen wird. In analoger Weise werden die Nichterze besprochen. In einem Anhang finden sich Angaben über nutzbare Gesteine, Mineralien des Schmucksteingewerbes und mineralische Brennstoffe. Der an wirtschaftlichen Fragen Interessierte verfolgt sicher gerne die Zahlenangaben über Vorräte und Produktion mineralischer Rohstoffe in verschiedenen Ländern, die, soweit es überhaupt möglich war, bis auf die letzten Jahre nachgeführt worden sind. Th. Hügi

The Statistical Approach to X-Ray Structure Analysis. Von V. Vand und R. Pepinsky. XVI + 98 Seiten. X-Ray and Crystal Analysis Laboratory, Department of Physics, The Pennsylvania State University, State College, Pa. 1953. Brosch. $ 1.50. – Die Verfasser stellten sich eine kritische Überprüfung der statistischen Phasenbestimmungsmethode von Hauptman und Karle zur Aufgabe. Sie erhalten neue Ansätze zur Ableitung und überhaupt erweiterte statistische Beziehungen zwischen den Strukturfaktoren, wobei ihnen die Möglichkeit der Durchrechnung von Modellbeispielen auf dem X-RAC-Computer sehr zustatten kam. Das Gesamtergebnis läßt sich dahin zusammenfassen, daß die statistischen Beziehungen zwar in gewissen Fällen von Nutzen sind, aber das Phasenproblem doch bei weitem nicht allgemein lösen können; so sind die Befürchtungen, die Kunst der Kristallstrukturanalyse möchte zu einer systematischen Routineangelegenheit entarten, durchaus unbegründet. A. Niggli

Les constantes physiques des composés organiques cristallisés (Essai de stoechiométrie). Von J. Timmermans. 556 Seiten. Verlag Masson & Cie., Paris 1954. Broschiert ffr. 5200.–. – Das Buch gliedert sich in drei Teile: Les solides organiques en tant que cristaux, La congélation des composés organiques, Cinétique et thermodynamique de la cristallisation. Im ersten werden u. a. Morphotropie, Polymorphie und Isomorphie besprochen. Die kristallographischen Begriffe sind nicht überall genügend klar herausgearbeitet worden (z. B. Bezeichnung von Raumgruppen als Kristallklassen; 2_1 ist eine zweizählige *Schraubenachse* – nicht einfach eine *axe binaire* –, woraus die so typi-

sche Zickzackanordnung der Moleküle resultiert). Wertvoll ist das große numerische Material, das in Tabellenform dargestellt ist (spezifische Wärme, Schmelztemperatur, Schmelzwärme u.a.m.), des weiteren eine Bibliographie und ein ausführliches Register.

W. NOWACKI

Moderne Galvanotechnik. Von W. MACHU. 570 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 35.80. – Das vorliegende Buch gibt einen umfassenden und ausgezeichneten Überblick über den heutigen Stand der modernen Galvanotechnik, vorab in den USA. Die ersten drei Abschnitte handeln von der Vorbereitung (Schleifen, Polieren, Entfetten und Beizen) der Metalle für das Galvanisieren, und zwar werden sowohl die alten, bewährten mechanischen und chemischen Verfahren als auch die heute in einem modernen Betrieb unentbehrlichen elektrolytischen Methoden eingehend beschrieben, inbegriffen die für diese Vorbehandlungsarbeiten benötigten Materialien und Hilfsmittel sowie die maschinellen Anlagen und die Einrichtungen in den Arbeitsräumen. In diesem Zusammenhang wird jeweilen auch auf die Schädigungen hingewiesen, die metallische Gegenstände bei einer unzweckmäßigen Vorbereitung erleiden können, ferner auf die Folgen, die sie auf die Güte und die Beschaffenheit eines galvanischen Überzuges haben. In einem weiteren Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der galvanischen Abscheidung von Metallen und Legierungen sowie die physikalischen Eigenschaften der Bäder und Überzüge eingehend besprochen. Es wird eingegangen auf das Wesen und die Bedeutung des FARADAYschen Gesetzes und der Polarisation, dann auf die Stromverhältnisse in den galvanischen Bädern, die Spannungsverhältnisse an den Kathoden und beim Stromdurchgang und schließlich auf die Badtemperatur, den *p*H-Wert, allfällige Badzusätze (Glanzbildner) u. dgl., besonders bezüglich ihrer Auswirkung und ihres Einflusses auf die Struktur und die Beschaffenheit galvanisch abgeschiedener Metallüberzüge, wobei die theoretischen Ausführungen und wissenschaftlichen Erklärungen in einer auch für den nicht wissenschaftlich gebildeten Praktiker verständlichen Form dargestellt sind. Den Hauptteil des Buches bildet der Abschnitt über die spezielle Galvanotechnik, in dem die heute gebräuchlichen Verfahren zur Abscheidung sämtlicher technisch wichtiger Metalle und Legierungen, die für metallische Schutzüberzüge überhaupt in Frage kommen, eingehend beschrieben sind. Vorab werden das Vernickeln, Verchromen, Verkupfern, Verzinken, Kadmieren, Verzinnen, Verbleien und die dabei auftretenden Schwierigkeiten und Fehlerscheinungen, eingeschlossen ihre Bekämpfung, ausführlich behandelt. Dann folgen mehrere Kapitel über die galvanische Abscheidung von Edelmetallen (Silber, Gold, Rhodium, Platin, Palladium), ferner über Niederschläge von Legierungen, wie sie heute immer mehr in der Technik Eingang finden. Das Elektroplattieren von Aluminium und seinen Legierungen, von Zinkguß, Magnesium, rostfreiem Stahl u. dgl. ist in einem weiteren Kapitel gebührend berücksichtigt. Der Kontrolle und Analyse der Bäder sowie den für ihre Regenerierung nötigen Kenntnissen wird jeweilen in den entsprechenden Abschnitten ebenfalls alle Aufmerksamkeit geschenkt. Auch die für die Prüfung metallischer Überzüge gebräuchlichen Methoden und Verfahren sind aufgeführt. Ein letztes Kapitel des Buches behandelt noch kurz die Galvanoplastik. Das vorliegende Werk ist leicht verständlich geschrieben und enthält vor allem für den Praktiker eine Fülle von Angaben, die, teils in übersichtlichen Tabellen zusammengestellt, eine rasche Orientierung über das Wesentliche für die Zusammensetzung von galvanischen Bädern und die Arbeitsbedingungen der Bäder ermöglichen. Ein ausführliches Namen- und Sachverzeichnis und die vielen Hinweise auf die Originalliteratur erleichtern das Studium von Spezialfragen. Das Buch, das drucktechnisch vorzüglich ausgestattet ist, kann allen, die sich für die Galvanotechnik interessieren, empfohlen werden. J. FRIEDLI

Makromolekulare Chemie. Dritte Auflage. Von K. H. MEYER und H. MARK. XXIV + 1026 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1953. Gebunden DM 58.—. – Die dritte Auflage enthält im wesentlichen den Stoff der zweiten, 1949 erschienenen. Die Überarbeitung auf den heutigen Stand des Wissens führte zum großen Teil K. H. MEYER selbst aus, nach seinem Tode im Frühjahr 1952 E. FISCHER und C. HASELDACH. Das Buch gibt auch in der neuen Auflage dank der klaren Gliederung sowohl einen ausgezeichneten Einblick in die Probleme der Erforschung der makromolekularen Stoffe als auch eine weitgespannte Übersicht über die verschiedenartigen Typen hochmolekularer Verbindungen. Es behandelt nämlich die anorganischen Polymeren, die synthetischen organischen Makromoleküle und auch die kompliziertesten Naturstoffe, wie Proteine und Nukleinsäuren. R. SIGNER

The Theory of the Photographic Process. Revised Edition. Von C. E. K. MEES. X + 1133 Seiten. MacMillan Company, New York 1954. Gebunden $ 16.50. – In Fachkreisen ist die Neuauflage des im Jahre 1942 erschienenen Standardwerkes der wissenschaftlichen Photographie mit großer Spannung erwartet worden. Der Leser findet eine revidierte, zum Teil textlich völlig neugestaltete Fassung, welche der Entwicklung der Photographie seit Erscheinen der ersten Auflage Rechnung trägt. Unterstützt von mehr als zwanzig namhaften Mitarbeitern der Kodak-Laboratorien, hat der bekannte Herausgeber dieses Buches durch Streichen einzelner und Beifügung neuer Abschnitte – insbesondere aber auch durch Berücksichtigung der neuen und neuesten Literatur – eine Abrundung des behandelten Stoffes erreicht, die bis heute kein anderes Handbuch der wissenschaftlichen Photographie aufwies. – Der Inhalt wurde auf den letzten Stand der Erkenntnisse ausgerichtet. Er orientiert über die Herstellung und Eigenschaften photographischer Emulsionen, die Wirkung des Lichtes auf die lichtempfindliche Schicht, die optische Sensibilisierung der Emulsion, die Verarbeitung der belichteten Schichten und die physikalischen Grundlagen des photographischen Prozesses. Die Autoren geben keine Arbeitsvorschriften, sondern konzentrieren sich auf das Grundsätzliche. Das Buch ist nicht für den Neuling auf dem Gebiet der Photographie geschrieben. Es setzt gute Kenntnisse in Physik, Chemie und physikalischer Chemie beim Leser voraus. Dagegen ist das vorliegende Buch für alle diejenigen unentbehrlich, die tiefer in die dem photographischen Prozeß zugrunde liegenden physikalischen und chemischen Zusammenhänge einzudringen wünschen. Ausführliche Autoren- und Sachverzeichnisse erleichtern das Nachschlagen in dem umfangreichen Band. – Die Neuauflage des «Mees» kann sowohl im Hinblick auf den Inhalt als auch auf die äußere Gestaltung als voller Erfolg bezeichnet werden.

H. AMMANN-BRASS

Histochemische Methoden. Von WALTER LIPP. Lieferung I und II. Je 24 Seiten. Verlag Oldenbourg, München 1954. Geheftet DM 6.– je Lieferung. – Wohl nur wenige Gebiete der Biologie haben in neuerer Zeit derart an Bedeutung gewonnen wie die Histochemie. Sie gilt heute als unentbehrliches Hilfsmittel in der Erforschung lebender Substanz. LIPP war es mit seiner Sammlung nicht in erster Linie darum zu tun, einen allgemeinen Überblick über die Fülle der Erscheinungen zu bieten, er wollte vielmehr dem Praktiker konkrete Unterlagen geben über die richtige Anwendung der histochemischen Methoden. Die Sammlung wird in losen Karteiblättern herausgegeben und kann durch die weiteren Lieferungen (sechs Lieferungen pro Jahr) laufend ergänzt werden. Der Stoff wurde in allgemeine Richtlinien (Gewebspräparation und Reagenzien), chemische und physikalische Methoden gegliedert. In den ersten beiden Lieferungen kamen in zwangsloser Folge einige der wichtigsten Methoden zur Sprache, wobei zum Beispiel die in der Biochemie so wichtigen Pufferlösungen eingehend erörtert werden. Besonders wertvoll sind die Hinweise auf die Spezifität der Reaktionen und die möglichen Fehlerquellen. Ein kurzes Verzeichnis am Schluße jeder Methode verweist auf die einschlägige Literatur. R. SPICHTIG

Chromatographische Methoden in der Protein-Chemie. Von F. TURBA. VIII + 358 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1954. Gebunden DM 69.–. – In rascher Folge haben mehrere gute Monographien die ungewöhnliche Bereicherung aufgezeigt, welche die analytische Biochemie durch die Chromatographie und verwandte Methoden erfahren hat. Das vorliegende Buch geht jedoch über einen Fortschrittsbericht hinaus, indem es die vielerlei Meßmöglichkeiten erschöpfend behandelt und gleichzeitig die Anwendungsbereiche kritisch sichtet. Damit wird es Wegweiser auch für neu anzugehende Gebiete und erhält den Wert eines eigentlichen Nachschlagewerkes. – Nachdem die gültigen Methoden in ihrer Anwendung auf Probleme der Proteinchemie besonders erfolgreich waren und sich der Autor hier auf eigene Erfahrung stützen konnte, wurde dieses Teilgebiet hervorgehoben. Daraus soll keine nachteilige Einschränkung des Stoffes abgeleitet werden, vielmehr ist es von Vorteil, die heute fast unabsehbar gewordenen Anwendungen der Chromatographie wenigstens auf einem Gebiete lückenlos dargestellt zu sehen. Da die technischen Einzelheiten hinreichend ausführlich gegeben sind, kann das Buch mit großem Nutzen auch für weitere Gebiete herangezogen werden. Neben neuesten Arbeiten bis 1953 wurden auch ältere berücksichtigt und oft der Weg dargelegt, welcher zu Verbesserungen führte. Die theoretischen Grundlagen der Adsorptionsanalyse leiten über zu den neuen analytischen Möglichkeiten mittels vorbehandelter Filterpapiere, welche ihnen Puffer- und Ionenaustauschereigenschaften erteilen. Präparative Trennungen durch Verdrängungsentwicklung an Austauschern, die Charakterisierung von Peptiden durch Endgruppenbestimmung, ferner die abgeleiteten Methoden, wie die Gegenstromverteilung und Ionophorese in Trägern, kommen in anschaulicher Weise zur Darstellung. So kann dieses reich bebilderte und vorzüglich ausgestattete Buch allen biochemisch Tätigen bestens empfohlen werden. CH. WUNDERLY

Biochemistry of Cancer, 2., erweiterte Auflage. Von J.P. GREENSTEIN. Academic Press Inc., New York 1954. Geb. $ 12.00. – Seit der ersten Ausgabe des vorliegenden Werkes, die kurz nach Kriegsschluß erschien, ist das experimentelle Material so stark angewachsen, daß dessen Verarbeitung fast eine Verdoppelung des Umfanges der zweiten Auflage bedingte. Damit ist aber ein Standardwerk entstanden, das auf alle sinnvollen Fragen der Tumorbiochemie erschöpfend Auskunft geben kann. Der Gesamtstoff ist in drei Hauptabschnitte eingeteilt, welchen eine allgemeine Taxonomie der Tumoren vorangeht. Der erste Abschnitt behandelt das Entstehen von Tumoren, unterteilt in äußere und innere Faktoren, wobei unter den äußern Faktoren die krebserzeugenden Stoffe (polyzyklische Kohlenwasserstoffe, Azofarbstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe und Aminoverbindungen) und deren Wirkungsarten das besondere Interesse des Chemikers verdienen. Man wird wohl mit etwelchem Staunen feststellen, daß die krebserzeugende Wirkung eines Kohlenwasserstoffes mit der Elektronendichte im Molekül in nächstem Zusammenhang zu stehen scheint und vielleicht in Bälde zu einer Aufgabe der Wellenmechanik wird! – Im zweiten Hauptabschnitt über «Versuche zur Kontrolle der Tumorentstehung und des Tumorwachstums» wird der Chemiker und der Kliniker neben dem Kapitel über Endokrinologie vor allem das Kapitel über die Chemotherapie der Tumoren mit hohem Gewinn und Genuß lesen, in welchem die mitoschemmenden Stoffe, aber auch die Stoffwechselgifte eingehend behandelt werden. – Wenn der dritte Hauptabschnitt überschrieben ist mit «Eigenschaften der Tumoren», so sind unter diesen besonders die chemischen Eigenschaften zu verstehen, und es würde zu weit führen, die besondern Ergebnisse an Tumoren selbst, oder aber an Tumorträgern auch nur zu streifen. Ein wahrer Genuß aber ist es, das Schlußkapitel über den «gegenwärtigen Stand des Problems» zu lesen. – Das vorliegende Buch stellt die heute wohl umfassendste und vollständigste Monographie des Krebsproblems vom Standpunkte des experimentellen Biochemikers dar, und jeder Forscher, der sich in das weite, wichtige und dankbare Feld der Tumorforschung begibt, wird in GREENSTEINS Werk nicht nur eine vollständige Zusammenstellung der neuesten Ergebnisse biochemischer Tumorforschung finden, sondern ebensosehr eine Führung zu und durch die wichtigsten Forschungsaufgaben (über 2000 Literaturzitate), so, wie sie sich heute präsentieren.

W. MINDER

The Vitamins. Chemistry, Physiology, Pathology. Vol. I. Von W.H. SEBRELL und R.S. HARRIS. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 16.50. – Der bisher erschienene I. Band dieses Vitaminwerkes gibt Auskunft über dessen Aufbau und die Art der Darstellung der Materie. Die sich ständig mehrenden Erkenntnisse auf diesem Spezialgebiet und die immer schwieriger werdende Übersicht der mannigfachen Gesichtspunkte veranlaßte die Herausgeber, ein Nachschlagewerk zu schaffen. Sie ließen nicht ganze Vitaminkapitel durch einen einzigen Autoren bearbeiten, sondern setzten für die verschiedenen Spezialgebiete innerhalb eines Vitamins zahlreiche Spezialisten ein. Einzelne Autoren diskutierten solche spezielle Fragen für verschiedene Vitaminkapitel. In dieser Weise hofften die Herausgeber einen höhern Standard und eine sachkundigere Bearbeitung zu erreichen. Die behandelten Sachfragen beschlagen vor allem die Nomenklatur und Chemie der einzelnen Vitamine, ihre biochemische Bedeutung, die Bestimmung und Standardisierung, das Vorkommen, die Auswirkung des Vitaminmangels beim Menschen und den Tieren, die Pharmakologie und den Vitaminbedarf usw. – Der I. Band umfaßt vier Vitaminkapitel, jene über Vitamin A und Carotine, Askorbinsäure, Vitamin B_{12}, Biotin. Die Ausführungen sind sehr gut dokumentiert durch angefügte Originalliteraturen. Aus dem Text ist ersichtlich, daß die Literatur bis 1952 berücksichtigt wurde; die Originalliteratur des Festlandes ist eher spärlich ausgewertet worden. Der vorliegende Band läßt erkennen, daß vor allem die Chemie und Physiologie der Vitamine einläßlich und bis in alle Details behandelt werden, wogegen die Vitaminbestimmungen und klinischen Erscheinungen der Avitaminosen eher knapp umschrieben sind. Dies dürfte den Grund darin haben, daß für diese Gesichtspunkte Spezialwerke zur Verfügung stehen. – Auf Grund der alphabetischen Anordnung der Vitaminkapitel werden die beiden, noch dieses Jahr erscheinenden Bände enthalten: Band II: Choline, Vitamin D Group, Essential Fatty Acids, Inositols, Vitamin K Group, Niacin, Panthothenic Acid. Band III: p-Aminobenzoic Acid, Pteroylglutamic Acid, Pyridoxine, Riboflavin, Thiamine, The Tocopherols, New and Unidentified Growth-Factors. – Der vorliegende I. Band läßt erkennen, daß dieses Vitaminwerk vor allem dem Chemiker, Physiologen und Pharmakologen gute Dienste zu leisten vermag. Es ist sehr kritisch geschrieben, steht auf der Höhe der Zeit und gibt der Diskussion noch nicht restlos abgeklärter Probleme freien Raum. J. BÜCHI

The Vitamins. Chemistry, Physiology, Pathology. Vol. II. Von W.H. SEBRELL und R.S. HARRIS. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 16.50. – Kurz nach dem ersten Band ist bereits der zweite Band dieses Vitamin-Spezialwerkes erschienen. In gleicher Anordnung und Aufmachung enthält er die Kapitel Choline, Vitamin D Group, Essential Fatty Acids, Inositols, Vitamin K Group, Niacin und Panthothenic Acid. Die Bearbeitungen, an denen wiederum zahlreiche Spezialisten beteiligt sind, zeichnen sich auch im zweiten Band durch ihre Gründlichkeit, ihre kritische Behandlung und gute Dokumentation aus. Was für den ersten Band ausgeführt wurde, gilt auch für den zweiten. Er erfüllt die in ihn gesetzten Erwartungen in bester Weise. J. BÜCHI

Phénomènes de Fluidisation. Documentation générale. Von P. REBOUX. 165 Seiten + 11 Tafeln. Association Française de Fluidisation, Paris 1954. Broschiert fFr. 1800.—. – Die Bezeichnung «Fluidisation» oder «Fluidization» ist für die wörtliche Übersetzung in das Deutsche nicht geeignet; von den zahlreichen Vorschlägen haben sich die Benennungen «Fließbett» und «Wirbelschicht» durchgesetzt. Man versteht darunter eine Schicht gekörnten Gutes, die durch strömende Gase aufgelockert, aber nicht mitgerissen wird. Dieses Phänomen ist in Frankreich Gegenstand der Forschung mehrerer Institute des Staates und der Industrie, welche sich zur «Association Française de Fluidisation» zusammengeschlossen und das vorliegende Werk herausgegeben haben. – Einleitend wird eine Zusammenstellung der gebräuchlichen Definitionen, Einheiten und Formeln gegeben. Vier Hauptkapitel behandeln die Bedingungen für die Erzeugung einer Wirbelschicht, ihre physikalischen Eigenschaften, den pneumatischen Transport und die Wärmeübertragung. Charakteristisch für die Wirbelschicht ist ihr flüssigkeitsähnliches Verhalten, wie es sich z.B. deutlich in den Strömungs- und Viskositätseigenschaften zeigt. – Obwohl das Prinzip der Wirbelschicht schon seit 1910 bekannt war, hat es erst seit etwa zehn Jahren, und zwar zuerst bei den Krackkatalysatoren in der Erdölindustrie Anwendung gefunden. Weitere praktische Anwendungsgebiete sind das Rösten von Pyriten, das Anreichern von Erzen, das Kalkbrennen, das Vergasen fester Brennstoffe, die Herstellung von Aktivkohle, verschiedene Trocknungsverfahren für körnige Stoffe usw. Das Werk gibt einen guten Überblick über das ganze Gebiet der Wirbelschicht und zeichnet sich durch klare Darstellung in Text und Bild aus.

A. BIELER

Dechema-Erfahrungsaustausch. Ergebnisse zu Einzelfragen des chemischen Apparatewesens, sechste Folge. 21 Einzelblätter. Dechema, Frankfurt am Main 1954. DM 8.40 (für Dechema-Mitglieder DM 6.72) + DM 1.– für Porto und Verpackung. – Der Dechema-Erfahrungsaustausch befaßt sich mit speziellen sich aus der Praxis ergebenden Fragen, welche auf Grund der Diskussionsbeiträge von Fachleuten beantwortet werden. Die Blätter der vorliegenden sechsten Folge der Einzelfragen des chemischen Apparatewesens behandeln vor allem Werkstofffragen, so z.B. über Materialien auf Siliconbasis, keramische und metallische Werkstoffe, ferner über Flammenschutz und Sterilität von Filtertüchern aus natürlichen Faserstoffen. A. BIELER

6 Vorträge über Entwicklung des chemischen Apparatewesens. Dechema-Monographien Nr. 269–274, Band 22. 139 Seiten. Dechema, Frankfurt am Main 1954. Broschiert DM 13.60 für Dechema-Mitglieder, DM 17.– für Nichtmitglieder. – Im vorliegenden Band werden Vorträge veröffentlicht, die an der Dechema-Hauptversammlung 1953 und am XXVI. Congrès International de Chimie Industrielle anläßlich des Europäischen Treffens für chemische Technik 1953 in Paris gehalten worden sind. Als Vorträge, die einen willkommenen Überblick über bestimmte Forschungsgebiete vermitteln, sind diejenigen von A. GUYER (Zürich) über «Die Adsorption in der verfahrenstechnischen Forschung» und von G.M. SCHWAB (München) über «Den gegenwärtigen Stand der wissenschaftlichen Erforschung der technischen Katalyse» hervorzuheben. Weitere Arbeiten befassen sich mit Fragen der Anwendung von Schwerflüssigkeiten, der Rektifikation, der Abgase der chemischen Industrie und der Bestimmung der Feinheit staubförmiger Stoffe. A. BIELER

Dechema-Werkstoff-Tabelle. 3. Bearbeitung. 3. Lieferung. Bearbeiter: E. RABALD und H. BRETSCHNEIDER. 100 Einzelblätter. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Unkostenbeitrag pro Blatt DM 0.30 (Dechema-Mitglieder DM 0.24). – Auf den Zweck und die Bedeutung der Dechema-Werkstoff-Tabelle ist an dieser Stelle bereits nach dem Erscheinen der ersten beiden Lieferungen hingewiesen worden [Chimia *8*, 100 (1954)]. Die vorliegende 3. Lieferung umfaßt die Stichworte «Benzin» bis «Butadien». Nebst den einheitlichen chemischen Stoffen sind auch wieder verschiedene allgemeinere Begriffe, wie «Beton», «Bier», «Böden (Erdreich)» usw. behandelt worden.

A. BIELER

Successful Commercial Chemical Development. Herausgeber: H.M. Cooley. XXV + 374 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 7.75. – Die amerikanische chemische Industrie empfiehlt nicht nur Produkte für bekannte Verwendungszwecke, sondern auch solche, die wohl im Versuchsmaßstab hergestellt werden, aber ihren Verbraucher noch suchen. Über die Faktoren, die bei dem uns noch ungewöhnlich scheinenden Vorgehen für Erfolg oder Mißerfolg maßgebend sind, gibt das vorliegende, in seiner Art erstmalige Werk Auskunft. Die «Commercial Chemical Development Association» hat unter Mitwirkung von über hundert Fachleuten, die alle den bedeutenderen Firmen der chemischen Industrie angehören, das Problem der Einführung neuer Produkte vom technischen und vom kaufmännischen Standpunkt aus eingehend behandelt. – Das Werk orientiert über alle für die Herstellung und den Verkauf eines Produktes wichtigen Punkte und bewertet diese nach dem Grade ihrer Bedeutung. Es umfaßt alle Entwicklungsstufen, ausgehend von den Rohstoffen, über die Forschung, die Patentlage, die Ausarbeitung des Herstellungsverfahrens im Laboratorium und im Versuchsbetrieb bis zur Fabrikation. Im kaufmännischen Teil wird man über die Erforschung der Marktlage, die Preisgestaltung, die bestehende und in Zukunft noch zu erwartende Nachfrage nach einem Produkt unterrichtet. Auch den für den Verkauf wichtigen Fragen der Handelsmarken, der Bemusterung, der Verpackung und der Handhabung wird die nötige Aufmerksamkeit geschenkt. Zur Illustration des behandelten Stoffes wird schließlich die Geschichte der mehr oder minder erfolgreichen Einführung von fünf verschiedenen Chemikalien kurz beschrieben. – Das auf den neuesten Erfahrungen der amerikanischen chemischen Industrie beruhende Werk dürfte schon im Hinblick auf das Fehlen ähnlicher Literatur das Interesse der mit der Entwicklung und Einführung neuer Produkte beschäftigten Chemiker und Kaufleute finden. A. Bieler

Fortschritte der Verfahrenstechnik 1952/53. Herausgegeben von der Ingenieur-wissenschaftlichen Abteilung der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen. XIX + 496 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 39.–. – Die Farbenfabriken Bayer geben die periodisch erscheinenden *Verfahrenstechnischen Berichte* heraus, welche nun die Grundlage für die als Jahrbücher vorgesehenen *Fortschritte der Verfahrenstechnik* bilden. Der vorliegende erste Band für 1952/53 geht zum Teil über den Rahmen eines Jahrbuches hinaus, denn er enthält vieles über den Stand der Verfahrenstechnik in den früheren Jahren, an welche hier nun angeknüpft wird. Das Werk füllt eine stark empfundene Lücke aus, da die enzyklopädischen Werke der Verfahrenstechnik, der «Eucken-Jakob» und der «Ullmann» (Band I), nicht fortlaufend auf den neuesten Stand gebracht werden können und die einschlägige Literatur in den letzten Jahren einen außerordentlichen Umfang angenommen hat. – Der Inhalt des Jahrbuches ist sehr umfassend; es enthält 28 Abschnitte, die von 32 Fachleuten bearbeitet worden sind. Dabei ist die einheitliche Darstellung des Stoffes durchaus gewahrt geblieben. Bei dieser Mannigfaltigkeit ist es zu begrüßen, daß einleitend eine Systematik des gesamten Gebietes der Verfahrenstechnik vorgeschlagen wird. Als die drei Hauptteile werden bezeichnet: I. Stoff- und Energietransport, II. Grundverfahren (umfassend die nach dem Aggregatzustand der Ausgangsstoffe geordneten Einheitsoperationen), III. Technische Reaktionsführung (Vorgänge, die mit chemischen Reaktionen verbunden sind). – Die Herausgeber haben sich bemüht, das Jahrbuch so universell wie möglich zu gestalten und außer der Verfahrenstechnik im engeren Sinne auch weitere mit ihr in Zusammenhang stehende Gebiete zu berücksichtigen. So werden z.B. die Fortschritte in der Hochdruck- und Vakuumtechnik oder in der Hochtemperatur- und Kältetechnik behandelt, und den Werkstoff- und Korrosionsfragen sowie der Meß- und Regeltechnik wird relativ viel Platz eingeräumt. Die jedem Kapitel beigefügten Literaturverzeichnisse vermitteln einen vollständigen Überblick über die neueren Publikationen. Auf Grund des vorliegenden Bandes darf man auch den in Aussicht gestellten weiteren Fortschrittsberichten mit Interesse entgegensehen. A. Bieler

Chemische Verfahrenstechnik, Band I. Von A. G. Kassatkin. 555 Seiten. VEB Verlag Technik, Berlin 1953. – Die fünfte Ausgabe des russischen Werkes über chemische Verfahrenstechnik ist von G. Panschin, Berlin, mit Unterstützung des Kulturfonds der Deutschen Demokratischen Republik in das Deutsche übersetzt worden. Wie aus dem vorliegenden ersten Band des zweibändigen Werkes hervorgeht, will dieses ein Lehrbuch und weniger ein Handbuch sein. Damit wird auch die Zweckmäßigkeit einer solchen Ausgabe gerechtfertigt, denn im Deutschen fehlt immer noch ein entsprechendes Lehrmittel. Auf die Tatsache, daß der russische und der deutsche Standpunkt in verfahrenstechnischen Fragen nicht immer miteinander übereinstimmen, wird in dem im übrigen etwas polemisch gehaltenen Vorwort des deutschen Herausgebers deutlich aufmerksam gemacht. – Der erste Band behandelt als Hauptkapitel die hydrodynamischen und die thermodynamischen Prozesse. Bei den ersteren folgen auf die Gesetze der Hydrostatik und der Hydrodynamik die Abschnitte über die Förderung von Flüssigkeiten und über die Trennung und das Mischen im flüssigen Aggregatzustand. Wenn hier die Gassysteme unter dem Titel der Hydrodynamik erscheinen, so dürfte dies im Hinblick auf die Strömungslehre sachlich berechtigt sein; hingegen ergeben sich daraus, vielleicht als Folge der Übersetzung, gewisse Unstimmigkeiten in der Nomenklatur. Das Kapitel der thermodynamischen Prozesse umfaßt Theorie und Praxis der Wärmeübertragung, der Heizung, Kühlung, Verdampfung und Kristallisation. – Dem Charakter eines Lehrbuches entsprechend werden die Berechnungen zu den einzelnen Einheitsoperationen von Grund auf abgeleitet. Der Text wird durch zahlreiche Abbildungen ergänzt, von denen die allgemeinen Schemata besser ausgefallen sind als die Skizzen von Apparaten und Maschinen. Wie bereits im einleitenden geschichtlichen Überblick fast ausschließlich die russischen Leistungen auf dem Gebiete der Verfahrenstechnik berücksichtigt werden, so weist auch das Literaturverzeichnis mit einigen Ausnahmen nur auf russische Publikationen hin, deren Beschaffung und Benützung den meisten deutschen Lesern gewisse Schwierigkeiten bereiten dürften. A. Bieler

Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12. Von R.E. Kirk und D.F. Othmer. XVI + 955 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 30.00 (Subskriptionspreis $ 25.00). – Der vorliegende Band der weit verbreiteten Enzyklopädie in englischer Sprache (Vol. 11 siehe Chimia *8*, 99, 1954) behandelt die Stichworte «Sabadine» bis «Stilbestrol». Siebzig Sachbearbeiter werden mit Namen als Autoren angeführt. Bei der Reichhaltigkeit des Inhaltes hält es schwer, einzelne Abschnitte aus dem zur Einheit zusammengefügten Werk herauszugreifen. Wenn nachstehend trotzdem einige Kapitel genannt werden, so erfolgt die Auswahl der Beispiele durchaus nicht in der Absicht einer qualitativen Höherbewertung derselben. Nennen wir: Sicherheit und Unfallverhütung, Kochsalz, Beurteilung von Warenmustern, Grundlagen und Anwendung der Sedimentation zur Stofftrennung, Selen und seine Verbindungen, Serum und Serologie, Abwasser, Silicium, Kieselsäure und Silikatmineralien, Seide, Silber, Teilchengrößenmessung und -trennung, Natriumverbindungen, Bodenchemie, Lot- und Schweißlegierungen, Lösungsmittel und ihre Rückgewinnung, Technik des Zerstäubens, Stärke, Stahl, Stereochemie, Sterilisation, Sterole und Steroide. Es wird dem Leser sowohl die rein chemische als auch die technologische und die wirtschaftliche Seite der Fragenkomplexe nahegebracht. Die Darstellung vermittelt ein wirklichkeitsgetreues Bild vom heutigen Stand der reinen und vor allem der angewandten chemischen Forschung. Die prächtig ausgestattete Enzyklopädie der chemischen Technologie von Kirk und Othmer wird gewiß von allen den Fachkollegen mit Erfolg zu Rate gezogen werden, welche über genügende englische Sprachkenntnisse verfügen. H. Ammann

The Optical Properties of Organic Compounds. Von A.N. Winchell. Zweite, erweiterte und neu bearbeitete Auflage. XVIII + 487 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.00. – Es sei vorweggenommen, daß der Titel des Werkes nicht sehr glücklich gewählt wurde, nicht glücklich insofern, als das Buch keinesfalls «The Optical Properties of Organic Compounds» im dem Titel entsprechenden, allgemeinen Sinn behandelt, sondern lediglich eine sehr spezielle, wenn auch außerordentlich umfangreiche Tabelle kristallographischer und kristalloptischer Daten (Brechungsindizes) von rund 1700 Kristallen organischer Verbindungen darstellt. – Das Material ist im wesentlichen in einer großen, das gesamte Buch umfassenden Tabelle angeordnet, wobei die Einteilung der Verbindungen in Klassen *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie* entlehnt wurde. Abkürzungen und Literaturzitate hingegen entsprechen dem Gebrauch der «Chemical Abstracts». Die Zitate umfassen neben dem Namen und der Bruttoformel (in den meisten Fällen der Strukturformel) der Verbindung die Kristallklasse und eine kurze Beschreibung des Habitus der Kristalle unter Angabe der ausgeprägten Zonen und in manchen Fällen einer bildlichen, indizierten Darstellung. Es folgen dann die Angabe des Schmelzpunktes, der Dichte, des Verhältnisses $a : b : c$, der Winkel α, β und γ, der Brechungsindizes sowie weiterer charakteristischer Daten. – Neben dieser Haupttabelle ist das gesamte Material in zwei Tabellen einmal nach dem höheren Brechungsindex N_2 bzw. N_3, das andere Mal nach dem niedrigeren Brechungsindex N_1 geordnet worden. Außerdem wurden in zwei Beiblättern für jede im Buch vorhandene Verbindung je ein figurativer Punkt in zwei graphischen Darstellungen angegeben, wobei einmal der Brechungsindex N_Z als Funktion des Winkels $2V$ zwischen den optischen Achsen, das andere Mal als Funktion der Doppelbrechung $N_Z - N_X$ aufgetragen wurde. Diese

beiden Tabellen sollen das Identifizieren einer unbekannten Verbindung mit einer der im Buch angegebenen Verbindungen erleichtern. Ein ausführliches Autoren- und Sachregister schließt das Buch ab. – Wie bei allen Sammelwerken des vorliegenden Typus, die sich auf eine reine, nicht kritische Kompilation von Daten beschränken, hält es schwer, eine Kritik zu formulieren, da die Anwendbarkeit des Materials vor allem auf dem spezifischen Problem der Identifizierung einer unbekannten Verbindung mit einer der tabellierten Verbindungen beruht. Dabei wirkt sich erschwerend aus, daß die Auswahl der tabellierten Verbindungen durch die Interessen der einzelnen Bearbeiter bedingt ist, so daß natürlich viele der gewöhnlicheren Verbindungen fehlen, während hingegen 41 kristalline Mutterkorn-Alkaloide, 22 Salze des Strychnins und Verbindungen wie Gadolinium-propionat angegeben sind. Abgesehen von den dadurch bedingten unvermeidbaren Einschränkungen im Anwendungsbereich handelt es sich bei diesem reich dokumentierten (631 Literaturzitate) und sorgfältig zusammengestellten Werk um ein nützliches Nachschlagewerk, welches eher in Institutsbibliotheken als in privaten zu finden sein wird. Druck und Ausstattung entsprechen dem hohen amerikanischen Standard.

E. HEILBRONNER

Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Von W. BRÜGEL. XII + 366 Seiten. Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1954. Gebunden DM 49.–, broschiert DM 46.–. – Die rapide Entwicklung der Ultrarotspektroskopie und ihre Anwendung bei der Strukturanalyse niedrigmolekularer Verbindungen sowie in der organischen Chemie hat bereits wiederholt den Wunsch nach einer zusammenfassenden Darstellung laut werden lassen. Während, entsprechend den beiden zitierten Anwendungsgebieten, im angelsächsischen Sprachgebiet bereits ausgezeichnete, wenn auch oft stark spezialisierte Werke existieren, in denen die Ultrarotspektroskopie, sei es vom rein theoretischen Standpunkt der Schwingungsanalyse, sei es von einem empirisch nach Stoffgruppen und charakteristischen Gruppenfrequenzen ordnenden Standpunkt aus behandelt wird, so fehlte doch bis jetzt eine prägnante Einführung in das gesamte Gebiet der Ultrarotspektroskopie. – Von diesem Standpunkt aus betrachtet ist BRÜGELS *Einführung in die Ultrarotspektroskopie* eine begrüßenswerte Neuerscheinung, die auf glückliche Art die Waage hält zwischen HERZBERGS klassischem Werk über die Theorie der Ultrarotspektren[1] und den mehr aus der gezielten Empirie entstandenen Sammelwerken ultrarotspektroskopischer Daten[2]. Daneben gibt das Buch eine ausführliche Übersicht über die den Chemikern heute zur Verfügung stehenden Spektrophotometer und eine Einführung in die experimentelle Technik ihrer Handhabung. – Die vier Hauptteile, in die das Werk zerfällt, lauten: Teil I: «Grundzüge der Theorie der ultraroten Spektren im Gaszustand», in welchem auf 92 Seiten die Grundlagen formelmäßig zusammengestellt und diskutiert, nicht aber abgeleitet werden. Nomenklatur und Bezeichnungen folgen, dem international üblichen Gebrauch gemäß, dem oben zitierten Buch von HERZBERG, so daß die Lektüre der modernen, ultrarot-theoretischen Literatur erleichtert wird. Ein 108 Seiten langer Teil II behandelt die «Apparative Ausrüstung und präparative Technik der Ultrarotspektroskopie», wobei neben den Ultrarotspektrometern auch die Ultrarotgeräte ohne spektrale Zerlegung erwähnt werden. Im Teil III von 57 Seiten werden die «Methoden der praktischen Ultrarotspektroskopie» und im Teil IV (78 Seiten) die «Ergebnisse und Anwendungen» diskutiert. Auch hier hat das Werk bewußt einführenden Charakter. Hingegen ermöglichen es zahlreiche Tabellen und eine 595 Zitate umfassende Literaturzusammenstellung, welche fast ausnahmslos Literatur nach 1945 berücksichtigt, das Buch als Ausgangspunkt für ein weiteres Literaturstudium zu verwenden. – Vor allem dürfte der Band jenen Chemikern eine große Hilfe sein, die sich innerhalb ihrer Arbeit der Ultrarotspektroskopie als Hilfsmittel bedienen und die, ohne Spezialisten sein zu wollen, eine Orientierung über Möglichkeiten und Grenzen sowie über den mit der Methode verbundenen Arbeitsaufwand wünschen, was letzteres vor allem der für den betreffenden Chemiker arbeitende Ultrarotspektroskopiker begrüßen dürfte. Dem zukünftigen Spezialisten hingegen steht mit BRÜGELS Buch erstmals eine Übersicht zur Verfügung, die ihm neben einer vorzüglichen ersten Orientierung auch die Brücke zu weiteren, speziellen Werken schlägt, indem sich auf verhältnismäßig knappem Raum alle Aspekte der Ultrarotspektroskopie zusammengestellt finden und somit das Interesse für eine Vertiefung geweckt wird. – Druck und Ausstattung des Werkes sind über jede Kritik erhaben.

E. HEILBRONNER

[1] G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, New York 1945.

[2] Z. B.: L. J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, London 1954.

Apparatebau und chemische Technik. Dechema-Monographien Nr. 275–282, Band 23. 242 Seiten. Dechema, Frankfurt am Main 1954. Broschiert DM 20.70 für Dechema-Mitglieder, DM 25.90 für Nichtmitglieder. – In einer weiteren Folge der Dechema-Monographien sind acht Vorträge und Veröffentlichungen anläßlich der Jubiläumsfeier zum fünfundzwanzigjährigen Bestehen des Institutes für Apparatebau und Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Fridericiana, Karlsruhe, zusammengestellt worden. An erster Stelle erscheint eine Publikation des Begründers dieses Institutes und Pioniers des chemischen Apparatebaues in Deutschland, E. KIRSCHBAUM (Karlsruhe), über «Mantelbeanspruchung von ausgekleideten Behältern am Beispiel des Zellstoffkochers». Auch die übrigen Beiträge behandeln spezielle Fragen des Apparatebaues in der chemischen Technik, z. B. auf den Gebieten der Verdampfung, der Rektifikation, der Stofftrennung und des Wärmeüberganges. Da sämtliche Beiträge von Schülern KIRSCHBAUMS stammen, vermittelt der vorliegende Band ein eindrucksvolles Bild vom Arbeitsgebiet und den Leistungen des Karlsruher Institutes.

A. BIELER

Die gewerblichen und industriellen Abwässer. Entstehung, Schädlichkeit, Verwertung, Reinigung und Beseitigung. Von F. SIERP. 555 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1953. Gebunden DM 49.50. – Durch die Aufnahme von Abwässern sind viele Flüsse und auch Seen so stark verschmutzt, daß ein Zustand erreicht worden ist, der der Sanierung bedarf. Es ist dies heute ein weitgehend anerkannter Zustand. Während die für die Einleitung häuslicher Abwässer in den Vorfluter erforderliche Behandlung schon seit Jahrzehnten in der Fachpresse erörert wird und als weitgehend bekannt betrachtet werden darf, ist die Wissenschaft von der Behandlung der industriellen Abwässer noch verhältnismäßig jung. Zwar hat der Verfasser schon 1939 im Handbuch der Lebensmittelchemie, das ebenfalls im Springer-Verlag erschienen ist, die Behandlung dieser Abwässer eingehend beschrieben, doch sind in der Zwischenzeit wesentliche neue Ergebnisse erzielt worden, so daß eine Neuausgabe dieses Teiles des Handbuches in Form eines besonderen Werkes sehr zu begrüßen ist. Zuerst wird die Einwirkung industrieller Abwässer auf die Kanalisation und auf den Vorfluter behandelt, dann folgt die Besprechung der verschiedenen Abwässer, wobei zwischen Abwässern mit vorwiegend organischen Verschmutzungen und solchen mit vorwiegend anorganischen Verschmutzungen unterschieden wird. Die Behandlung richtet sich nach der Zusammensetzung des industriellen Abwassers. Deshalb sind in jedem Fall besondere Verfahren nötig, die im vorliegenden Werk von einem hervorragenden Kenner der Materie ausführlich beschrieben sind. Daß dabei nicht nur deutsche, sondern auch Erfahrungen anderer Länder, besonders Amerikas, aber auch der Schweiz, berücksichtigt wurden, erhöht den Wert des Werkes noch in besonderem Maße. Nachdem auch in unserem Lande Bestrebungen zur Reinhaltung der Gewässer erheblich fortgeschritten sind, wird man das Erscheinen dieses Werkes ebenfalls in Fachkreisen der Schweiz nur begrüßen. Empfehlenswert wäre bei einer Neuauflage ein eigentliches Autorenregister.

H. MOHLER

Kurzes Handbuch der Chemie. Gesammelt und bearbeitet von W. KOCLIN. Fünf Bände mit 2192 Seiten. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951–1954. Gebunden DM 280.–. – Struktur und Zweck des fünf Bände umfassenden Werkes wurden bereits bei Erscheinen des ersten Teilbandes besprochen (Chimia *6*, 195, 1952). Der fünfte Teilband ist nun soeben erschienen, womit das Werk abgeschlossen ist und 2192 Seiten umfaßt. Es ist erstaunlich, was in diesem praktischen Handbuch, das auf kleinem Raume eine möglichst vollständige Sammlung alltäglich benötigter chemischer, physikalischer, mathematischer und technischer Zahlenwerte bietet und sich daher auch zum unmittelbaren Gebrauch am Arbeitsplatz eignet, alles zusammengetragen ist. Die Bände I–IV enthalten nach einer Anleitung zur Benützung des Handbuches die Elemente und Verbindungen (A–Z) in über 31000 Stichwörtern, darunter über 10000 organische Bezeichnungen, über 5000 anorganische Bezeichnungen, über 5000 Minerale und mehrere hundert Öle, Fette, Wachse, Harze, Farbstoffe. In der Hauptsache werden unter den einzelnen Stichwörtern folgende Angaben gebracht: Formel, Molekulargewicht, Farbe, Kristallformen, Siedepunkte, Dampfdrucke, Refraktionszahlen, Oberflächenspannungen, Dipolmomente, Löslichkeiten, Kennzahlen für Fette und Öle usw. Im Band V (Arbeitstabellen für das Laboratorium und den Betrieb) wurden Tabellen und Zahlentafeln aufgenommen, die beim Gebrauch des Handbuches unentbehrlich sind und die im Laboratorium allgemein gebraucht werden, wie Hilfstabellen für die Berechnung der Molekulargewichte, Umrechnung der Aräometerablesungen, stöchiometrische Angaben, Tabellen für Potentiometrie, mathematischer Anhang, Umwandlung verschiedener Maßeinheiten und physikalische Konstanten. Im Hand-

buch kommt neben den französischen und englischen Benennungen eine zweifache deutsche Rechtschreibung (die DUDENsche und die JANSENsche) zur Anwendung. Das Werk ist in soliden Leinen gebunden. H. MOHLER

Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

Dielectrics and Waves. Von A.R. VON HIPPEL. XII + 284 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 16.00.

Dielectric Materials and Applications. Von A.R. von HIPPEL. XII + 438 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 17.50.

Die organische Analyse. Von K.H. BAUER. 3. Auflage, bearbeitet von H. MOLL. XIX + 628 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1954. Gebunden DM 32.–.

Energieversorgung von Chemiebetrieben. Von R. QUACK. 67 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1954. Broschiert DM 4.80.

Chemische Technik in USA. Bericht einer europäischen Studiengruppe. Herausgegeben vom Rationalisierungs-Kuratorium der Deutschen Wirtschaft, RKW-Auslandsdienst, Heft 23. 156 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1954. Broschiert DM 10.40.

Organic Analysis, Vol. II. Von J. MITCHELL, I. M. KOLTHOFF, E. S. PROSKAUER und A. WEISSBERGER. VIII + 372 Seiten. Interscience Publishers, New York 1954. Gebunden $ 8.50.

Chemische Technologie. Herausgegeben von K. WINNACKER und E. WEINGAERTNER. Band 4: Organische Technologie II. XXVIII + 1191 Seiten. Verlag Carl Hanser, München 1954. Gebunden DM 95.50.

Organic Syntheses, Vol. 34. Von W.S. JOHNSON. VI + 121 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 3.50.

Kunststoffe – Plastics. Herausgegeben von M. LÜTHI. 148 Seiten. Verlag Vogt-Schild AG., Solothurn 1954. Broschiert Fr. 4.50.

Chemical Pathways of Metabolism, Vol. II. Von D.M. GREENBERG. X + 383 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 9.50.

Cellulose and Cellulose Derivates. 2., verbesserte Auflage. Von E. OTT, H.M. SPURLIN und M.W. GRAFFLIN. Teil I. XI + 509 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.00.

Agence Européenne de Production. 2e programme d'action 1954–1955. 71 Seiten. Herausgegeben von der OECE (Organisation Européenne de Coopération Economique), Paris 1954. Broschiert fFr. 200.—.

La consommation d'engrais dans les pays membres de l'OECE de 1951/52 à 1953/54. 36 Seiten. Herausgegeben von der OECE (Organisation Européenne de Coopération Economique), Comité de l'Alimentation et de l'Agriculture, Sous-comité des Engrais. Paris 1954. Hektographiert.

Qualitative Schnellanalyse. Nach G. CHARLOT, D. BÉZIER, R. GAUGIN und J.M. ODEKERKEN bearbeitet von A. SCHLEICHER. VI + 82 Seiten. Verlag de Gruyter & Co., Berlin 1954. Broschiert DM 7.80.

Heterocyclic Compounds with Indole and Carbazole Systems. Von W.C. SUMPTER und F.M. MILLER. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. VIII. XII + 307 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 10.00.

Physical Chemistry. Von A.J. RUTGERS. XIX + 804 Seiten. Interscience Publishers, London 1954. Gebunden 58 s.

Chemical Specificity in Biological Interactions. Herausgegeben von F.R.N. GURD. XV + 234 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 6.00.

Grundriß der chemischen Technik. 8. Auflage. Von F.A. HENGLEIN. XII + 762 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1954. Gebunden DM 49.80.

Synthetic Rubber. Von G.S. WHITBY. X + 1044 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 18.00.

New Instrumental Methods in Electrochemistry. Von P. DELAHAY. XVII + 437 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 11.50.

Micro and Semimicro Methods. Von N.D. CHERONIS. Vol. VI der Reihe «Technique of Organic Chemistry». XXIII + 628 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1954. Gebunden $ 12.00.

The Technology of Solvents and Plasticizers. Von A.K. DOOLITTLE. XV + 1056 Seiten. John Wiley & Sons, Inc., New York 1954. Gebunden $ 18.50.

Recent Progress in Hormone Research, Vol. X. Von G. PINCUS. VIII + 511 Seiten. Academic Press Inc., New York 1954. Gebunden $ 9.80.

Die Papierelektrophorese. Methoden und Ergebnisse. Von CH. WUNDERLY. 128 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1954. Broschiert Fr. 10.40.

Nouveaux brevets suisses Neue Schweizer Patente Nuovi brevetti svizzeri

Organische Zwischenprodukte

1. Zwischenprodukte für die Synthese von Vitaminen

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

HP 298133 (51). [4-Methyl-6-(1',1',5'-trimethyl-cyclohexadien-(3',5')-yl-6')-hexatrien-(1,3,5)-yl]-methyl-keton; Zwischenprodukt für Vitamin A_2. Man stellt aus 4,5-Dehydro-β-jonon und einem Bromessigsäurecester mittels Zink nach REFORMATZKY den entsprechenden β-Oxy-carbonsäurecester her, spaltet aus diesem Wasser ab, reduziert den erhaltenen Dehydro-β-jonylidenessigsäurecester mit Lithiumaluminiumchlorid und läßt auf den Dehydro-β-jonylidenäthylalkohol Aceton und Aluminium-tert.-butylat einwirken.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

HP 298879 (P 48). N'-[N-(2-Amino-4-oxy-6-pteridyl-methyl)-N-(p-toluolsulfonyl)-p-amino-benzoyl]-*l*-glutaminsäure-diäthylester. Folsäurezwischenprodukt. Man kondensiert N'-[N-(3,3-Dialkoxy-2-keto-propyl)-N-(*p*-toluolsulfonyl)-*p*-amino-benzoyl]-glutaminsäure-diäthylester mit 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin.

2. Zwischenprodukte für die Synthese von antibiotisch wirksamen Stoffen

Parke, Davis & Co., Detroit:

HP 297008 (P 49): Biphenylyl-(4)-acylaminomethyl-ketone.

HP 299368 (P 49). Komplexverbindung aus Biphenylyl-(4)-brommethyl-keton und Hexamethylentetramin.

HP 297017 (P 49). Biphenylyl-(4)-aminomethyl-keton. Hydrolytische Zerlegung des obigen Hexamethylentetramin-Komplexes.

HP 299370 (P 49). Biphenylyl-(4)-(α-acylamino-β-oxy-äthyl)-ketone.

HP 300947 (P 49). 1-(Biphenylyl-4')-2-dichloracetylamino-1,3-dicyloxy-propane.

3. Zwischenprodukte für die Synthese von Nebennierenrindenhormonen und verwandten Stoffen

Ciba AG., Basel:

HP 297010 (51). 3-Oxy-4,4,14-trimethyl-11,20-diketo-pregnan. Durch oxydativen Abbau der Seitenkette des entsprechend substituierten 11-Keto-24,24-diphenyl-choladiens-(20,23).

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

HP 297406 (P 49). 5,8-Maleinsäure-, -Maleinsäureanhydrid- oder -Maleinsäurediester-Additionsprodukte von 3-Oxy- oder 3-Acyloxy-pregnatrien-(5,7,9)-on-(20). Ozonisierung entsprechender 22-Acyloxy-bisnor-cholatetraen-(5,7,9,20)-Additionsprodukte und Zersetzung der Ozonide.

Research Corporation, New York:

HP 298134 (49). 3α-Acetoxy-11-keto-12-brom-24,24-diphenyl-$\Delta^{20,23}$-choladien. Einwirkung von N-Brom-succinimid auf 3α-Acetoxy-11-keto-12-brom-24,24-diphenyl-Δ^{23}-cholen und Abspaltung von Bromwasserstoff.

HP 298135 (P 51). trans-2-Methoxy-10-methyl-5,8,9,10-tetrahydro-1,4-naphtochinon. Umlagerung der cis-Verbindung, indem man eine alkalische wässerig-organische Lösung der cis-Verbindung in Gegenwart von Kristallen der trans-Verbindung ansäuert.

HP 298506 (P 51). $\Delta^{9(11),16}$-Bisdehydro-21-norprogesteron. Man erhitzt 1,2-Bis-(formyl-methyl)-2,13-dimethyl-7-keto1,2,3,5,6,7,9,10,11,13-decahydro-phenanthren in einem organischen Lösungsmittel.

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

HP 299366 (P 47). 4-Brom-3,11,20-triketo-17α-oxy-21-acetoxy-pregnan. Man führt 3,11,20-Triketo-17α,21-dioxy-pregnan mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in das 21-Acetoxy-Derivat über und bromiert letzteres.

HP 300018 (P 49). Wenn man Δ^{17}-20-Cyano-pregnene mit Osmiumtetroxyd behandelt und die erhaltenen Osmiumsäureester hydrolysiert, so erhält man 17-Oxy-20-keto-pregnane, und zwar ausschließlich die 17α-Oxy-Verbindungen.

N. V. Organon, Oss (Niederlande):

HP 299367 und **299703** (P 47). 3β,11α,21-Triacyloxy-20-keto-pregnane. Man acyliert Sarmentogenin in 3- und 11-Stellung, sprengt die Doppelbindung im Ring E durch Oxydation, legt die Ketolgruppe am Kohlenstoffatom 17 durch Verseifung frei, acyliert hierauf im erhaltenen 3,11-Diacyloxy-14,21-dioxy-20-keto-14-iso-pregnan die 21-Oxygruppe, beseitigt die 14-Oxygruppe durch Wasserabspaltung unter Bildung einer Doppelbindung und hydriert letztere.

American Cyanamid Company, New York:

HP 299700 (P 50). $\Delta^{1,7,9}$-17β-Acetyl-3-keto-androstatrien. Man erhitzt $\Delta^{5,7,9}$-17β-Acetyl-3-oxy-androstatrien zusammen mit einem Aluminiumalkoholat mit 3 oder 4 C-Atomen in Gegenwart eines Ketons und säuert das Reaktionsgemisch an.

4. Farbstoffzwischenprodukte

Ciba AG., Basel:

HP 297018 (51). 4-Nitro-2-amino-1-oxy-benzol-sulfonsäureamid. Man behandelt ein 2,4-Dinitro-1-halogen-benzol-6-sulfonsäureamid mit einem Erdalkalihydroxyd und reduziert die 2-Nitrogruppe zur Aminogruppe.

HP 300590 (51). 1-Chlor-6-fluor-anthrachinon. Einwirkung von Alkalichlorat auf 6-Fluor-anthrachinon-1-sulfonsäure.

HP 300945 (50). 4,7-Dimethyl-5-chlor-3-oxy-thionaphten. Man behandelt 2,5-Dimethyl-benzol-1-thioglykolsäure in einem gegen Chlorsulfonsäure indifferenten Lösungsmittel mit einem Chlorierungsmittel und gibt der erhaltenen Lösung zwecks Herbeiführung des Ringschlusses Chlorsulfonsäure zu.

Farbwerke Höchst AG., Frankfurt am Main-Höchst:

HP 297402 (P 42). Vinylsulfone. Man behandelt Schwefelsäureester von β-Oxy-äthyl-sulfonen mit Alkalien.

HP 297403 und **297830** (P 42). Mononitroaryl-vinylsulfone. Nitrierung von Arylvinylsulfonen bzw. Einwirkung von Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung auf β-Oxy-äthylarylsulfone und Behandlung des Nitrierungsgemisches mit Alkalien.

HP 297404 (P 42). Vinylalkyl- und Vinylarylsulfone. Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den entsprechenden β-Halogen-äthylsulfonen durch Einwirkung von Alkalien in wässeriger Suspension.

American Cyanamid Company, New York:

HP 297409 (P 51). 2-(*o*-Oxy-aryl)-4,6-dihalogen-triazine. Man kondensiert ein *o*-Alkoxy-arylcarbonsäurehalogenid mit Dicyandiamid, hydrolysiert zum entsprechenden Biuret, zyklisiert zum 2-(*o*-Alkoxy-aryl)-4,6-dioxy-triazin, ersetzt die Oxygruppen durch Halogen und spaltet die Alkylgruppe ab.

Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen:

HP 297833 (P 49). Kupferhaltiges Polyiminoisoindolenin; Zwischenprodukt für die Phtalocyaninsynthese. Man läßt auf Kupferphtalocyanin in Gegenwart von Methanol Brom einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt in der Wärme mit Ammoniak.

Durand & Huguenin AG., Basel:

HP 299706 (51). N-Acetoacetylderivate von primären oder sekundären aliphatischen, aliphatisch-aromatischen oder aromatischen Aminen sowie von heterozyklischen Verbindungen mit sekundärem Ringstickstoff. Einwirkung von Diketen auf die Amine in 90–100prozentiger Essigsäure bei 40–80°.

5. Heterozyklische Verbindungen

Adolph Christian Josef Opfermann, Bergisch-Gladbach:

HP 297011 (P 50). α-Oxy-γ-butyrolacton. Man verseift α-Halogen-γ-butyrolacton alkalisch und behandelt das erhaltene dioxybuttersaure Salz mit Mineralsäure.

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

HP 297015 (51). Isocinchomeronsäure. Man trägt 2-Methyl-5-äthyl-pyridin, gelöst in konzentrierter Salpetersäure, in Vanadiumpentoxyd enthaltende konzentrierte Schwefelsäure ein.

The Wellcome Foundation Limited, London:

HP 297837 (P 51). 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon. Zyklisation der durch Kondensation von 5-Chlor-2-methyl-thiophenol mit *o*-Chlorbenzoesäure erhältlichen 2-(5′-Chlor-2′-methyl-phenylthio)-benzoesäure.

Sandoz AG., Basel:

HP 298878 (51). β-[1-Acetyl-4-carboxy-2,3-dihydro-indolyl-(3)]-propionsäure. Reduktion von β-[4-Carboxy-indolyl-(3)]-propionsäure und Acetylierung.

Dr. A. Wander AG., Bern:

HP 299705 (51). Xanthen-9-carbonsäure. Man läßt in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels auf Xanthen eine Aryl- bzw. Alkylnatriumverbindung *in statu nascendi* einwirken und setzt das gebildete Xanthennatrium mit Kohlensäure um.

6. Verschiedenes

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen am Rhein:

HP 297836 (P 44). Hydrochinon und seine Substitutionsprodukte. Einwirkung von Eisen- oder Kobaltcarbonyl und Wasser oder organischen Oxyverbindungen auf Acetylenkohlenwasserstoffe in Gegenwart von Basen.

The Upjohn Company, Kalamazoo (USA):

HP 298504 (P 50). Bisnorcholadien-(4,6)-on-(3)-al-(22). Ozonisierung von Isoergosteron.

Ciba AG., Basel:

HP 298873 (51). 3-Oxy-2-methyl-cyclopentanon. Reduktion von 2-Methyl-2,3-oxido-cyclopentanon.

Röhm & Haas GmbH., Darmstadt:

HP 299365 (P 48). Acrylsäuremethylester. Behandlung von β-Methoxy-propionsäurenitril mit Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur.

Nitroglycerin Aktiebolaget, Gyttorp (Schweden):

HP 299699 (P 50). Trinitroalkohole der Formel R–CH(OH)–$C(NO_2)_3$ und $R_1R_2C(OH)$–$C(NO_2)_3$ werden durch Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf Nitroform erhalten.

S. A. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Paris:

HP 299701 (P 51). Verbindungen der Formel R–CH(OH)–NH–CO–O–R′–OH. Einwirkung von Aldehyden (R–CHO) auf Urethane von Glykolen.

Arvey Corporation, Chicago:

HP 300019 (50). Bicyclo-(2.2.1)-2,5-heptadien. Einwirkung von Acetylen auf Cyclopentadien.

Sterling Drug Inc., New York:

HP 300941 (P 50). 2-(2′-Methyl-5-halogen-phenylthio)-benzoesäuren, welche in 4-Stellung durch Halogen, einen Alkyl- oder Alkoxyrest substituiert sind. Man erhitzt ein Salz einer entsprechend substituierten 2-Halogen-benzoesäure mit einem 2-Methyl-5-halogen-thiophenolat in Gegenwart eines Kupferkatalysators.

Riechstoffe

Firmenich & Co., Genf:

HP 299369 (50). Durch Wasserabspaltung aus 2-(2′,5′,5′,9′-tetramethyl-2′-oxy-dekalyl-1′)-äthanol erhält man das entsprechende Epoxyd; Geruch nach Ambra.

W. Hemmeler

Informations Informationen Notizie

Vierter Erdöl-Weltkongreß. Dieser findet am 6. bis 15. Juni 1955 in Rom statt. Die Generalversammlungen und die Sitzungen der Sektionen werden im Kongreßpalast des Weltausstellungskomplexes abgehalten. Interessenten erhalten weitere Auskünfte durch das Schweizerische Nationalkomitee des Kongresses, Leonhardstraße 27, Zürich 1.

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